



Modélisation moléculaire d'interfaces liquide-vapeur à haute pression et prédiction de la tension interfaciale

Frédéric Biscay

► To cite this version:

Frédéric Biscay. Modélisation moléculaire d'interfaces liquide-vapeur à haute pression et prédiction de la tension interfaciale. Chimie organique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009. Français. NNT : 2009CLF21967 . tel-00725080

HAL Id: tel-00725080

<https://theses.hal.science/tel-00725080>

Submitted on 23 Aug 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : D.U. **1967**

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

(UFR Sciences et Technologies)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 617

THESE

présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

(Spécialité : Chimie Physique)

Modélisation moléculaire d'interfaces liquide-vapeur à haute pression et prédiction de la tension interfaciale

Frédéric Biscay

Soutenue publiquement le 23 Octobre 2009 devant la commission d'examen
suivante :

Président du jury : D. BROSETA (Pr-UPPA)

Rapporteur : B. GUILLOT (DR CNRS-UPMC)

Examineur : V. LACHET (Dr-IFP)

Rapporteur : A.D. MACKIE (Pr-Université de Tarragone)

Directeur de thèse : P. MALFREYT (Pr-UBP)

Examineur : P. UNGERER (Pr-IFP)

A mes parents, Laurence, et mon petit Alexandre

Remerciements

Je tiens tout d’abord à remercier mon directeur de thèse, Patrice Malfreyt, pour avoir dirigé cette thèse. Je remercie également Véronique Lachet de l’IFP pour avoir suivi mes travaux tout au long de ces trois années.

J’exprime ma gratitude aux membres du jury, Daniel Broseta, Bertrand Guillot, Alan Mackie et Philippe Ungerer, pour avoir accepté d’évaluer ma thèse. Je tiens à leur dire que ce fut un grand honneur pour moi de pouvoir présenter mes travaux devant un jury aussi prestigieux.

Je remercie l’IFP pour avoir financé cette thèse, m’avoir accordé leur confiance et avoir enrichi mes connaissances dans de multiples domaines grâce aux régulières conférences de son collège doctoral et surtout grâce aux stages IFP-Training. J’adresse tous mes remerciements aux gens que j’ai pu cotoyer lors de mes visites à Rueil-Malmaison pour leur accueil et pour être régulièrement venus en nombre à chacune de mes présentations orales. Je remercie particulièrement Véronique Ruffier-Meray pour son aide et ses conseils à l’occasion de la soutenance à mi-thèse.

Je voudrais aussi citer Aziz Ghoufi dans ces remerciements. Le début de ma thèse ayant coïncidé avec son post-doctorat à l’IFP, ses travaux sur le code de calcul m’ont été très utiles dans la suite de ma thèse. Merci aussi à Florent Goujon, notamment pour ses connaissances pointues en \LaTeX .

Je suis très reconnaissant envers Agilio Padua pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires. Je souhaite dire à tous les membres de l'équipe TIM que j'ai été ravi de travailler avec eux ces trois dernières années. Leur attention à l'occasion de la naissance d'Alexandre m'a beaucoup touché. Merci spécialement à Karine pour les vêtements, et à Moisés pour la préparation de la salle pour la réception (je ne m'en serai pas sorti tout seul!).

J'ajoute à ces remerciements toutes les personnes de l'Université Blaise Pascal que j'ai pu rencontrer au cours de ma thèse, que ce soit au laboratoire, en modules ou en vacations : mes collègues doctorants, les membres du conseil de l'Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales, du Collège des Ecoles Doctorales de Clermont-Ferrand, de l'IUT Biologie, etc.

Je remercie également Alfonso, Natassa & Dimitri et Aurore & Yohann que j'ai été ravis de cotoyer au laboratoire, ainsi qu'en dehors. Je n'oublie pas non plus d'inclure dans ces remerciements les stagiaires, et sans doute futurs docteurs, Mickaël et Jean-Claude. Je sais qu'ils sont pressés de reprendre les bureaux laissés vacants par les ex-doctorants, je leur souhaite bon courage pour la relève!

Un remerciement spécial pour Cyrille, mon collègue de bureau, qui est aussi mon binôme, mon associé, mais surtout mon ami. Il a largement contribué à animer ces trois années passées au laboratoire. J'en profite pour m'excuser pour ma mauvaise humeur certains jours, surtout durant la période de rédaction. Je lui souhaite bonne chance pour son après-thèse, et pour le choix de vie qu'il a fait (en espérant que ça s'améliore).

Je remercie mon associé et ami Thibaud, alias trinôme, ainsi qu'Aurélien. J'espère pouvoir les rejoindre un jour à la Manufacture...

Merci à mon banquier préféré, Pierre, qui est parti s'isoler dans l'Yonne. Même si on s'est un peu perdu de vue depuis un an, j'espère continuer à avoir

des nouvelles de temps en temps.

Après avoir cité mes trois associés, je me joins à eux pour remercier, au nom de la société *Cours Blaise Pascal*, toutes les personnes qui nous ont accordé leur confiance ces trois dernières années.

Je remercie également tous mes amis, en commençant par mon ami d'enfance : Stéphane. Je regrette que l'on ne puisse plus se voir aussi souvent qu'avant. Je lui suis très reconnaissant d'avoir fait le déplacement pour assister à ma soutenance.

Idem pour Julien. Comme d'habitude, il n'a pas hésité à venir de si loin pour assister à ma soutenance. Les amis comme ça, on n'en a que très peu.

J'ai également une pensée particulière pour Hugues et Sandrine, les néo-canadiens. Les soirées poker et PES me manquent depuis qu'ils sont partis...

Enfin, merci à tous les autres : Béa & Benoit, Michael, Cyril (alors, tu la finis quand cette thèse?), Eric, Nelly et tous ceux que j'ai dus oublier dans ces remerciements (j'espère qu'ils ne m'en tiendront pas rigueur).

Je remercie l'ensemble de ma famille et de ma belle-famille pour son soutien. J'ai une pensée particulière pour mon grand-père parti trop tôt, j'aurais aimé qu'il puisse être présent à ma soutenance...

Je profite de ces remerciements pour souhaiter bon courage à ma soeur, Myriam, qui a suivi la même voie que moi mais dans une autre discipline. Je lui souhaite bonne chance pour la fin de son doctorat de droit et surtout pour la suite.

Enfin je remercie mes parents. C'est grâce à eux si je suis arrivé jusqu'ici. J'ai conscience des sacrifices qu'ils ont fait afin de financer mes études et je leur en serai à jamais reconnaissant. Ce manuscrit leur est dédié.

Un dernier merci à Laurence pour son amour et sa patience. Elle m'a fait le plus beau cadeau du monde au cours de cette thèse : Alexandre.

Table des matières

Liste des acronymes et des symboles	9
1 Introduction générale	11
1.1 Contexte environnemental	11
1.2 Le stockage géologique du CO ₂	13
1.3 Détermination de valeurs de tension interfaciale	19
1.4 Objectifs de cette thèse	28
1.5 Descriptif du rapport	29
2 Méthode de Monte Carlo	31
2.1 Moyennes d'ensembles	31
2.2 Algorithmes et biais	34
2.3 Potentiels	37
2.4 Modélisation explicite de l'interface	41
3 Calcul de la tension superficielle	47
3.1 Méthode de Kirkwood-Buff (KB)	47
3.2 Méthode de Irving-Kirkwood (IK)	48
3.3 Version locale de la méthode de Kirkwood-Buff (KBZ)	53
3.4 Méthode Test-Area (TA)	54
4 Impact des effets de taille sur la tension superficielle	61
4.1 Problématique	61
4.2 Méthodologie	62

4.3	Oscillations de la tension superficielle	65
4.4	Conclusion	79
5	Tension superficielle d’alcane linéaires et ramifiés	81
5.1	Introduction	81
5.2	Méthodologie	82
5.3	Effets de taille	85
5.4	Masses volumiques coexistantes	85
5.5	Tension superficielle	88
5.6	Conclusion	94
6	Tension superficielle de cycloalcanes et d’aromatiques	99
6.1	Introduction	99
6.2	Modèle	100
6.3	Méthodologie	104
6.4	Tensions superficielles	108
6.5	Conclusion	117
7	Tension interfaciale de mélanges binaires à hautes température et pression	119
7.1	Introduction	119
7.2	Méthodologie	120
7.3	Calcul de la tension interfaciale	128
7.4	Mélange méthane-eau	137
7.5	Mélanges gaz acide-eau	146
7.6	Conclusion	156
8	Conclusion générale et perspectives	159

Liste des acronymes et des symboles

Symbole	Signification
AUA	Anisotropic United Atom
GEMC	Gibbs Ensemble Monte Carlo
GES	Gaz à Effet de Serre
GIEC	Groupement International sur l'Evolution du Climat
IK	Irving-Kirkwood
k_B	Constante de Boltzmann
KB	Kirkwood-Buff
KBZ	Version locale de la méthode de Kirkwood-Buff
LRC	Correction à longue distance/Long Range Correction
MC	Monte Carlo
N_{pNAT}	Nombre de molécules, pression Normale, Aire de l'interface et Température constants
N_{pT}	Nombre de molécules, pression et Température constants
N_{VT}	Nombre de molécules, Volume et Température constants
p	Pression
r_c	Rayon de coupure/Cutoff
r_s	Rayon de potentiel spline
RDF	Fonction de distribution radiale/Radial Distribution Function
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
T	Température
TA	Test-Area
U	Energie potentielle
U_{SP}	Energie potentielle de type spline sans discontinuité en r_c
U_T	Energie potentielle tronquée en r_c
U_{TLRC}	Energie potentielle tronquée en r_c , puis corrigée par U_{LRC}
UA	United Atom
α	Paramètre de convergence dans la sommation d'Ewald

Introduction générale

1.1 Contexte environnemental

La prévention d'éventuels changements climatiques est devenue le défi majeur du *XXI^{me}* siècle. En effet, selon le Groupement International sur l'Evolution du Climat[1] (GIEC), le réchauffement du système climatique est sans équivoque, comme le prouvent les observations des accroissements des températures moyennes mondiales de l'air et de l'océan, de la fonte largement répandue des neiges et des glaces, et de la montée du niveau des mers (Figure 1.1).

Les changements dans les concentrations atmosphériques de gaz à effet de serre (GES) et d'aérosols, ainsi que les modifications de la couverture végétale et de l'activité solaire, altèrent l'équilibre énergétique du système climatique. Les émissions mondiales de gaz à effet de serre (GES) dues aux activités humaines ont cru depuis la période préindustrielle, avec une augmentation de 70% entre 1970 et 2004 (Figure 1.2).

Le dioxyde de carbone (CO_2) est le plus important des GES anthropiques. Ses émissions annuelles ont cru d'environ 80% entre 1970 et 2004, pour atteindre cette année là 49 milliards de tonnes. Même si cette quantité peut paraître modeste par rapport à la quantité de CO_2 présente dans les cycles naturels d'échanges entre l'atmosphère, les océans et la biosphère terrestre, il

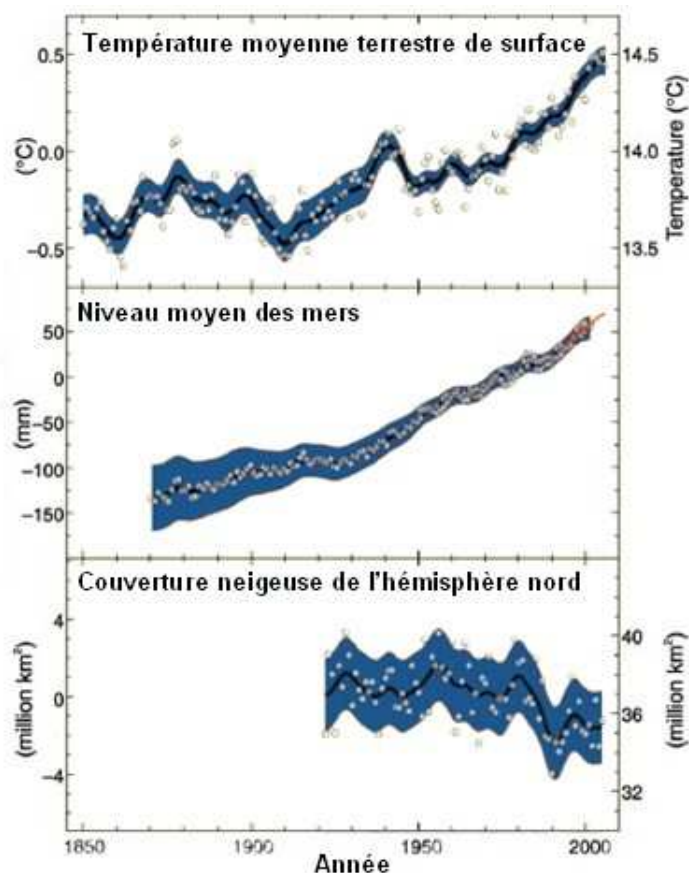


FIGURE 1.1 – Evolutions observées dans (a) la température de surface moyenne mondiale; (b) le niveau moyen des mers et (c) la couverture neigeuse de l'hémisphère nord en mars et avril. L'axe gauche indique la différence par rapport aux moyennes correspondantes pour la période 1961-1990. Les courbes lissées représentent les valeurs moyennées sur une décennie, tandis que les cercles indiquent les valeurs annuelles. Les zones ombrées correspondent aux fourchettes d'incertitude estimées à partir d'une analyse exhaustive des incertitudes connues (a et b) et des séries temporelles (c).

ne fait aucun doute que les émissions actuelles excèdent la capacité des systèmes naturels à les absorber. Au fur et à mesure que des accords sont signés (Rio de Janeiro 1992, Kyoto 1998, Bali 2007), de plus en plus de gouvernements de tous pays s'entendent pour réduire au maximum leurs émissions de GES, au premier rang desquels figure le dioxyde de carbone.

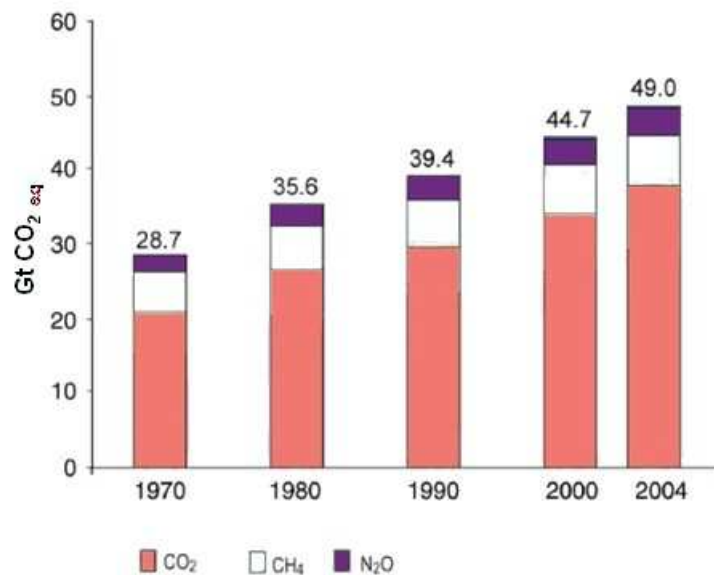


FIGURE 1.2 – Part des divers GES anthropiques dans les émissions totales en 2004 en termes de CO₂-eq.

1.2 Le stockage géologique du CO₂

Depuis plusieurs années, la communauté scientifique a entrepris de relever le défi du captage et du stockage du CO₂. Pour ce dernier, plusieurs options sont envisagées. L'une d'entre elles consiste à réinjecter le CO₂ sous terre, dans des aquifères salins profonds, des réservoirs dépletés de brut ou de gaz ou dans des couches de charbon non exploitables (Figure 1.3). De tels projets sont déjà en application et permettent chaque année de réinjecter entre 3 et 4 millions de tonnes de CO₂ (Figure 1.4).

Le tableau 1.1 donne une estimation de la capacité de stockage correspondant aux diverses options. Les solutions offrant le potentiel le plus intéressant en matière de stockage s'avèrent être les réservoirs de brut et les aquifères profonds.

Un des gros avantages des réservoirs pétroliers est la présence déjà avérée d'une couche imperméable qui a permis de piéger les hydrocarbures. Dans l'hypothèse où la mise en exploitation d'un réservoir n'a pas endommagé cette

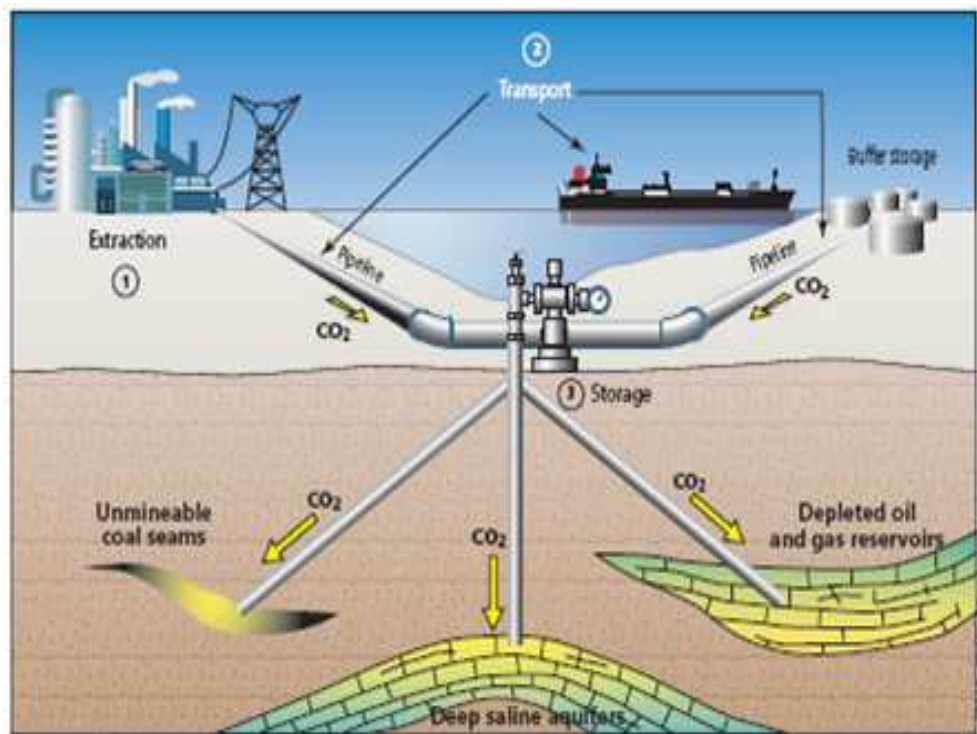


FIGURE 1.3 – Diverses possibilités de stockage du CO₂ sous-terre.

TABLE 1.1 – Estimation des capacités de stockage (en Gt) de CO₂ dans des formations géologiques.

Option de Stockage	Parson et Keith 1998	Gale 2003
Réservoirs de brut et de gaz	740 à 1850 Gt	920 Gt
Aquifères profonds	370 à 3700 Gt	400 à 10000 Gt
Couches de charbon	370 à 1100 Gt	40 Gt

couche imperméable, on considère que la capacité de confinement du CO₂ est bonne si ce dernier est mis en place de façon à respecter la nature du piège géologique et les propriétés des roches couvertures (pression d'entrée). Une expérience considérable sur l'injection du CO₂ dans des réservoirs de brut a été acquise au cours des trente dernières années avec notamment la mise en oeuvre de plusieurs projets de grande envergure au Texas. Le premier de ceux-ci, qui a pour principal objectif le stockage du CO₂ dans un réservoir de brut, est actuellement réalisé au Canada sur le champ de Weyburn (Saskat-

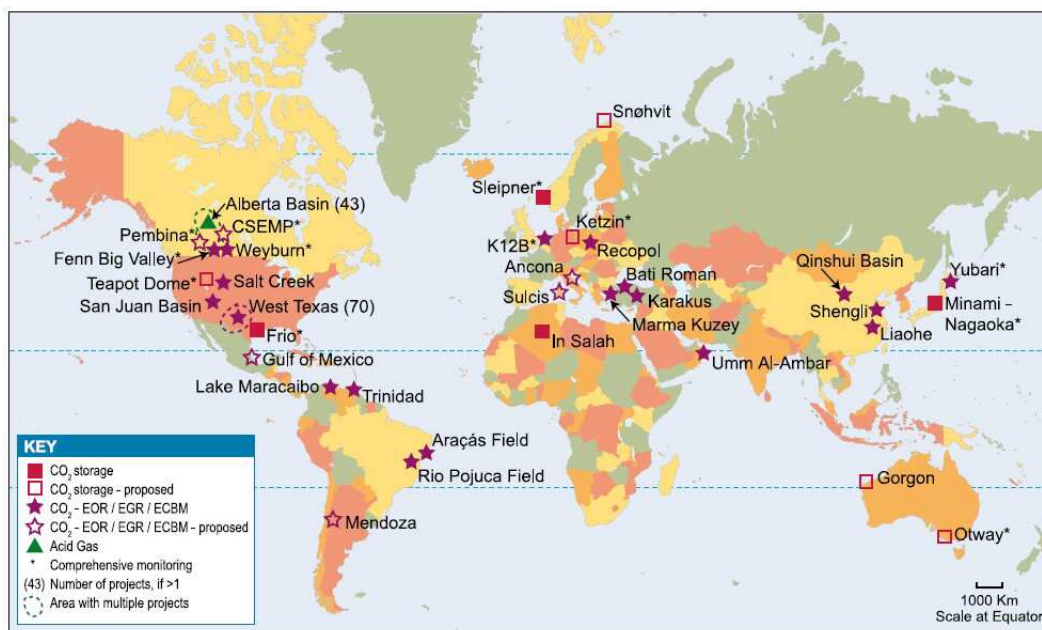


FIGURE 1.4 – Localisation des sites de stockage du CO₂ (IPCC/Special report on carbon dioxide capture and storage[1], 2005).

chewan) (Figure 1.5). Dans de tels projets, le CO₂ injecté sert également à augmenter le taux de récupération de brut du réservoir. Dans le cas du projet Weyburn, le CO₂ est tout d'abord injecté profondément dans le sol (environ 1500 m) dans un réservoir déplété. Le CO₂ utilisé provient du Dakota Gasification Plant près de Beulah (Dakota du Nord). Là, le gaz est capturé, liquéfié par compression et acheminé par un pipeline de 320 km. Il est la principale source de CO₂ utilisée pour augmenter le taux de récupération de brut. L'injection de CO₂ fait augmenter la pression dans le réservoir et la fluidité du brut, lui permettant de s'échapper à travers les pores de la roche. En règle générale, environ 2400 m³ de CO₂ sont nécessaires pour obtenir un baril de brut supplémentaire. Une grande partie du CO₂ injecté est pompé vers la surface en même temps que le brut. Il est ensuite séparé et réinjecté. A la fin de la récupération, tout le CO₂ capturé et injecté est stocké dans le réservoir.

Au contraire des réservoirs de brut, les aquifères salins profonds sont répartis à peu près uniformément à travers le monde[2]. Leur problème majeur, pour être considérés comme sites de stockage, est leur propre caractérisa-

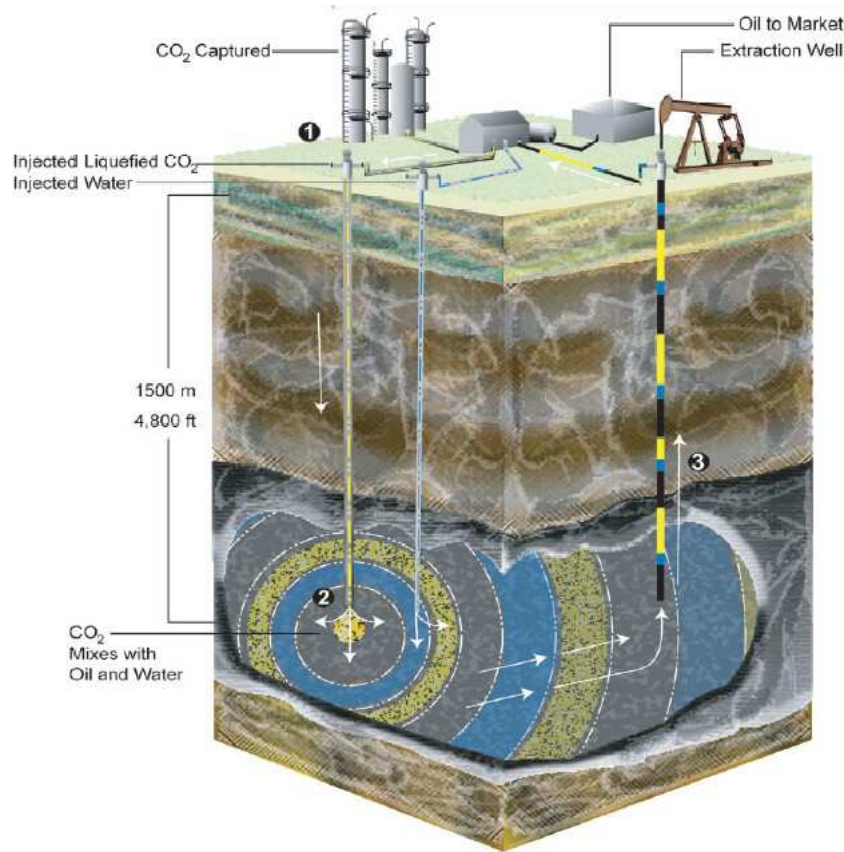


FIGURE 1.5 – Stockage géologique du CO₂ : le projet Weyburn (Copyright © 2009 Petroleum Technology Research Center).

tion, au contraire des réservoirs de brut et de gaz pour lesquels on dispose d'importantes quantités d'informations. En effet, peu de renseignements sont disponibles pour définir la géométrie des pièges et leur extension latérale. De plus, les aquifères, tout comme les réservoirs, sont soumis au problème de gestion de la pression, et plus précisément de la surpression liée à l'injection. Actuellement, un grand projet de stockage du CO₂ dans un aquifère est mené en Mer du Nord sur le champ de Sleipner (Figure 1.6). Approximativement un million de tonnes de CO₂ qui viennent de la production de gaz naturel sont réinjectées chaque année dans l'aquifère qui est situé au niveau du toit du réservoir. Le suivi de la distribution *in situ* du CO₂ dans l'aquifère par le biais d'acquisitions sismiques répétées a confirmé que le CO₂ semble bien rester dans la formation où il est injecté[3]. Le projet Sleipner a ainsi permis

de vérifier la faisabilité d'une injection à grande échelle dans un aquifère.

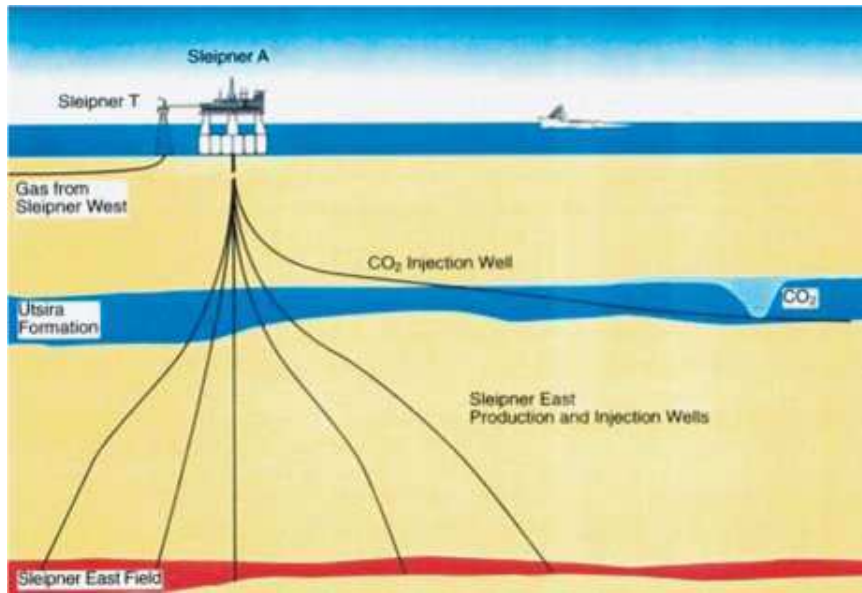


FIGURE 1.6 – Stockage géologique du CO₂ : le projet Sleipner (IPCC/Special report on carbon dioxide capture and storage[1], 2005).

Le succès des opérations de stockage géologique dépend en grande partie de la capacité à s'assurer que le CO₂ sera bien contenu sous-terre. Les principales propriétés influençant le stockage sont : les conditions d'injection, les propriétés pétrophysiques de la roche (porosité, perméabilité, etc.), les propriétés thermodynamiques, la pression, la température et les propriétés interfaciales. En effet, pour que le stockage souterrain de CO₂ soit sûr, il est indispensable de s'assurer de la capacité de confinement de la couverture rocheuse (caprock) qui se trouve au sommet du réservoir et au-dessous de laquelle se trouve piégée la phase riche en CO₂. Cette couverture, argileuse et imbibée d'eau salée (saumure), est très peu poreuse et très peu perméable, mais est traversée de microfissures.

La phase riche en CO₂ peut s'échapper à travers ces microfissures (Figure 1.7) si la pression dans le réservoir devient élevée. Elle déplace alors l'eau, que l'on suppose ici mouillant la roche, si la pression de la phase riche en CO₂ excède celle de l'eau d'une valeur égale à la pression de Laplace :

$$P_{\text{CO}_2} \geq P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{ce} \quad (1.1)$$

$$P_{ce} = \frac{2\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2} \cos \theta}{R} \quad (1.2)$$

où $\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2}$ est la tension interfaciale entre l'eau et le CO_2 , θ est l'angle de contact et R est la largeur maximale des pores de la roche.

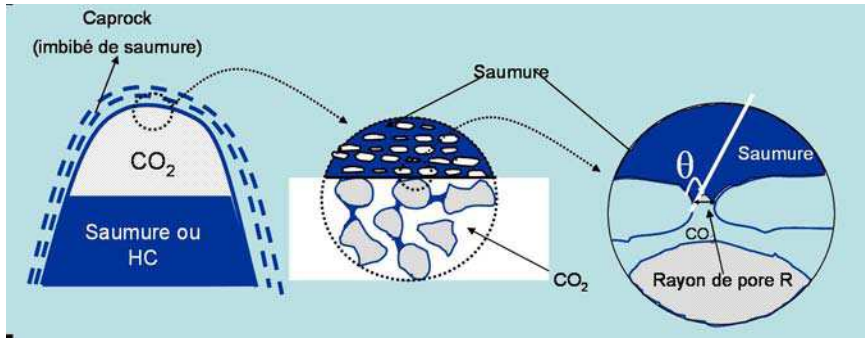


FIGURE 1.7 – Fuite par capillarité à travers la roche couverture (d'après P. Chiquet[4]).

Cette même problématique de tenue de couverture se pose également dans le cas de la réinjection de gaz acides dans des réservoirs, c'est-à-dire la réinjection de mélanges d' H_2S et de CO_2 résultant du traitement de gaz naturels à haute teneur en H_2S . Cette solution est envisagée car elle serait une alternative intéressante d'un point de vue économique à la transformation de H_2S en soufre élémentaire. Les tensions superficielles entre l'eau et ces gaz sont donc également intéressantes dans le cadre de telles applications. De plus, à température et pression égales, la tension interfaciale peut varier du simple au quintuple selon que l'on considère $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ ou $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ [5, 6] (voir chapitre 7, tableau 7.5). Par conséquent, il est primordial de bien connaître non seulement la composition des espèces chimiques présentes dans le réservoir de stockage, mais aussi les valeurs de tensions interfaciales entre ces espèces.

1.3 Détermination de valeurs de tension interfaciale

1.3.1 Mesures expérimentales

Dans la littérature, on trouve plusieurs méthodes pour la détermination de la tension interfaciale. La plupart de celles-ci se basent sur la courbure de l'interface. Toutefois, les conditions de l'expérience et la précision souhaitée influent sur le choix d'une méthode. A pression et température élevées, deux techniques peuvent être utilisées : l'ascension capillaire et la goutte pendante (ou posée). Les inconvénients de la première méthode sont liés à l'addition d'une phase solide : le capillaire[7]. Les inconvénients principaux associés à ce mode de mesure sont :

- l'angle de contact doit être égal à zéro ou mesurable,
- le capillaire doit être parfaitement propre, lisse, circulaire et de rayon constant.

Au sein d'un fluide, les molécules exercent entre elles des forces d'attraction ou de répulsion : force de van der Waals, force électrostatique. Si l'on considère un corps pur liquide, les molécules s'attirent. Au sein du liquide, chaque molécule est tirée dans toutes les directions par ses molécules voisines : la résultante des forces est nulle. Mais à la surface du liquide, les molécules sont attirées vers l'intérieur du liquide. Ceci tend la surface. Pour le liquide, créer une interface revient donc à perdre une partie de cette énergie de cohésion. L'énergie à payer est l'énergie de surface E_s . Elle est proportionnelle à l'aire de l'interface A et à un coefficient γ dénommé *tension interfaciale* et dont l'unité de mesure usuelle est le Newton par mètre (N.m^{-1}).

$$E_s = \gamma A \tag{1.3}$$

Cette tension superficielle est à l'origine des phénomènes capillaires suivants : formation des gouttes de pluie, mouillage (ou non-mouillage) d'un substrat par un liquide, montée de ménisques sur des solides, imprégnation

des matériaux poreux ou sustentation d'insectes à la surface d'une mare (Figure 1.8). En toute rigueur, une tension interfaciale met en jeu les deux composés présents de part et d'autre de l'interface, liquide–gaz, liquide–liquide, liquide–solide ou solide–gaz.

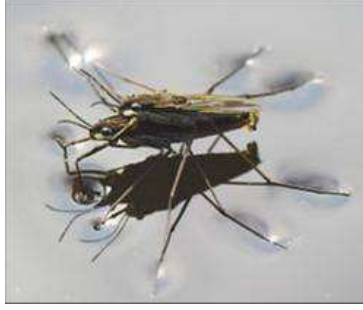


FIGURE 1.8 – Illustration de la tension superficielle d'un liquide.

Généralement, une goutte de liquide déposée sur un solide ne s'étale pas complètement. On parle dans ce cas de mouillage partiel. On observe alors une calotte sphérique caractérisée par un angle de contact θ (Figure 1.9). Cet angle est lié aux tensions superficielles entre le liquide, l'air et le solide, via la relation de Young :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sol-air} - \gamma_{sol-liq}}{\gamma} \quad (1.4)$$

La présence de cet angle de contact complique bien souvent la détermination d'une tension superficielle. Cependant, dans le cas où $\gamma_{sol-air} - \gamma_{sol-liq}$ est supérieur à γ , la valeur du cosinus de l'angle reste bornée à 1 et le liquide s'étale complètement sur le solide ($\theta = 0$).



FIGURE 1.9 – Angle de contact en mouillage partiel.

La technique de l'ascension capillaire consiste à plonger un tube capillaire dans un liquide mouillant de façon à ce qu'une colonne de liquide monte dans le tube par capillarité (Figure 1.10). A l'équilibre, le niveau atteint par le liquide est donné par la loi de Jurin :

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \quad (1.5)$$

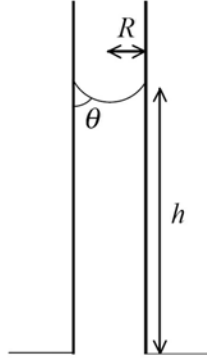


FIGURE 1.10 – Montée d'un liquide dans un tube capillaire.

La méthode de la goutte pendante consiste à maintenir une goutte de liquide à l'extrémité d'une pipette verticale (Figure 1.11) en utilisant les forces capillaires. La forme de la goutte pendante dépend à tout moment d'un équilibre entre gravité et capillarité. Une méthode simple consiste à utiliser le rapport des diamètres d_s/d_e . d_e désigne le diamètre équatorial de la goutte et d_s son diamètre à une distance d_e de l'extrémité inférieure de la goutte. La tension superficielle du liquide est alors donnée par la relation :

$$\gamma = \frac{\rho g d_e^2}{H} \quad (1.6)$$

où le coefficient H doit à nouveau être déterminé à partir du profil de la goutte[8].

Des valeurs expérimentales de tension interfaciale $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ont été publiées par de nombreux auteurs depuis 1957 et un inventaire complet a été dressé en 2002 par Hebach *et al.*[9]. Ces données ont clairement mis en évidence un déficit de valeurs dans le cas de pressions et températures extrêmes.

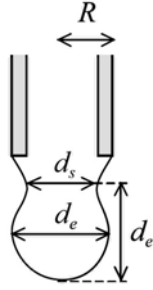


FIGURE 1.11 – Méthode de la goutte pendante.

On remarque également que très peu de données sont disponibles pour les systèmes $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$. En effet, la toxicité d' H_2S rend les mesures de tension interfaciale extrêmement coûteuses. Au final, ce besoin de données expérimentales est un lourd handicap pour les méthodes classiques dans le domaine de la réinjection des gaz acides. Cependant, récemment, les tensions interfaciales des systèmes $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ ont été respectivement mesurées à hautes températures et pressions par Chiquet *et al.*[6] et Shah *et al.*[5] jusqu'à des conditions de température et de pression proches de celles observées dans les formations géologiques. Ces valeurs s'avèrent d'une importance capitale afin de valider les résultats de nos simulations moléculaires.

1.3.2 Méthodes de prévision

Les méthodes utilisées traditionnellement dans l'industrie pétrolière pour l'estimation de la tension interfaciale sont des corrélations empiriques, connues sous le nom du modèle du Parachor, très utilisées pour leur simplicité. Cependant, il a été montré[10] que la méthode du gradient linéaire était plus efficace que celle du Parachor pour des conditions éloignées du point critique, ce qui constitue une forte limitation de cette méthode (gradient linéaire) dans le stockage géologique du CO_2 . La méthode du Parachor se base sur des observations expérimentales. Macleod[11] avait reconnu la relation suivante entre la tension superficielle et la masse volumique pour une substance pure. Il définit un paramètre P selon la relation suivante :

$$P = \frac{M}{(\rho_l - \rho_v)} \cdot \gamma^{\frac{1}{p}} \quad (1.7)$$

où M est la masse moléculaire et P un paramètre appelé Parachor, considéré comme une mesure du volume moléculaire et de la structure chimique. La valeur de p est généralement prise égale à 4 ou 11/3[12].

Postérieurement, Katz *et al.*[13] ont introduit une expression analogue pour des systèmes avec plusieurs composants qui est essentiellement une combinaison linéaire des équations pour des substances pures :

$$\gamma = \left[\sum_i P_i \left(\frac{x_i}{V_l} - \frac{y_i}{V_v} \right) \right]^p \quad (1.8)$$

où x_i et y_i sont respectivement les fractions molaires du composant i dans la phase liquide et la phase vapeur. Cette équation est couramment utilisée pour différents systèmes de fluides, bien qu'elle ne soit pas représentative en présence d'eau à cause des effets de la polarité de H_2O . Par conséquent, cette équation ne peut pas être utilisée pour le mélange H_2O-CO_2 .

Globalement, le modèle du Parachor donne de bons résultats pour des corps purs, excepté l'eau. En revanche son pouvoir prédictif reste limité dans le cas des mélanges.

La tension interfaciale peut également être déterminée grâce à la théorie du gradient (SG). Récemment, cette méthode a été utilisée[14, 15, 16, 17, 18, 19] afin de calculer les propriétés interfaciales de corps purs et de mélanges à l'aide de la théorie SAFT (Statistical Associating Fluid Theory). Alors que la tension interfaciale de corps purs est raisonnablement prédite avec l'approche SAFT-SG, le pouvoir prédictif est fortement réduit dans le cas de mélanges. Cela est dû au besoin d'ajouter des paramètres de calage de façon empirique. Gloor *et al.* ont établi une théorie de densité fonctionnelle (DFT) basée sur la théorie SAFT pour les potentiels attractifs de gamme variable (SAFT-VR). Les résultats ont été encourageants pour le calcul de la tension interfaciale d'alcanes linéaires[20]. Cela contraste avec la dépendance

de la tension interfaciale avec la température qui fut moins bien reproduite dans le cas d'association de composés. Finalement, ces théories moléculaires modernes peuvent produire quelques valeurs de tension interfaciale, mais ne peuvent en aucun cas décrire les phénomènes interfaciaux à l'échelle moléculaire.

C'est dans ce contexte de manque de données expérimentales, couplé à une déficience de méthodes de prévisions quantitatives, que la simulation moléculaire apparaît comme une alternative intéressante. Le développement de techniques de simulation moléculaire permettant de retrouver les tensions interfaciales pour des corps purs d'hydrocarbures, de CO_2 , d' H_2S , d' H_2O et de mélanges binaires de ces différentes espèces chimiques est le premier pas vers l'étude de systèmes plus complexes d'intérêt industriel.

1.3.3 Simulation moléculaire

Pour modéliser un équilibre liquide vapeur ou un mélange, deux voies sont possibles :

- sans aucune interface (Ensemble de Gibbs[21, 22, 23])
- avec interface explicite[24]

Panagiotopoulos a proposé en 1987 l'utilisation d'un ensemble statistique permettant de reproduire des propriétés d'équilibre de phase tout en s'affranchissant de la présence explicite d'une interface : l'ensemble de Gibbs. Dans un tel ensemble, la modélisation d'un équilibre liquide-vapeur est réalisée avec deux boîtes, l'une représentant la phase liquide, l'autre la phase gazeuse. Cette méthode évite certains problèmes dus à la localisation des molécules à l'interface puisqu'aucune molécule dans une phase n'est en présence directe d'une molécule de l'autre phase. Des transferts de molécules entre les deux boîtes sont effectués et assurent ainsi l'équilibre thermodynamique du système.

Un tel système doit satisfaire à plusieurs exigences, chacune d'entre elles référencée par un type de pas Monte Carlo particulier :

- L'équilibre interne au sein de chaque boîte est assuré par des déplacements de molécules (ex : translations, rotations) et des mouvements permettant de relaxer la conformation interne des molécules flexibles (Figure 1.12).
- L'égalité des potentiels chimiques est assurée par un mouvement de transfert de molécules d'une boîte vers l'autre (Figure 1.13).
- L'égalité des pressions dans chacune des deux phases est assurée par des changements de volume (Figure 1.14). Si l'on souhaite rester à volume global constant, on doit réaliser des changements de volumes couplés ($\delta V_A = -\delta V_B$, dans le cas où les deux boîtes seraient indexées A et B).



FIGURE 1.12 – Méthode de l'ensemble de Gibbs : équilibre interne de chacune des phases.



FIGURE 1.13 – Méthode de l'ensemble de Gibbs : égalité des potentiels chimiques.

La modélisation d'un équilibre liquide-vapeur peut aussi se faire en présence d'une interface explicite. Ce type de simulation requiert un nombre

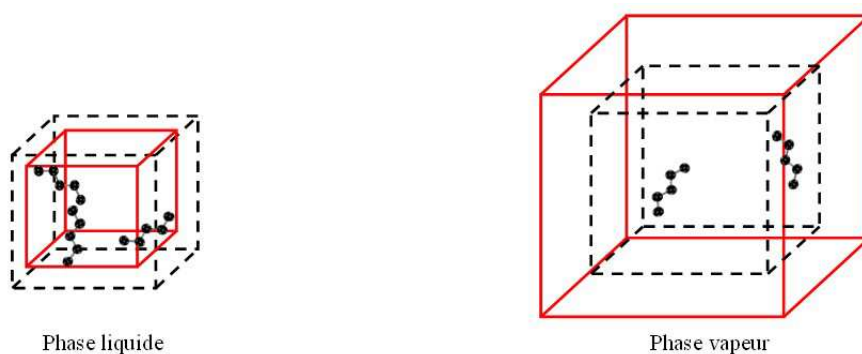


FIGURE 1.14 – Méthode de l'ensemble de Gibbs : égalité des pressions.

de molécules conséquent à l'interface, et des phases liquide et gazeuse bien développées. Par conséquent, cela conduit à étudier des systèmes de tailles nettement plus élevées que pour un système monophasique, et revient donc plus cher en temps de calcul. En revanche, cette technique de simulation permet d'accéder aux propriétés de l'interface.

La construction d'un système hétérogène avec interface explicite se fait classiquement en plusieurs étapes :

- Premièrement, construction d'une phase liquide dense et équilibration de ce système homogène dans l'ensemble NpT .
- Deuxièmement, création de deux boîtes vides de part et d'autre de cette phase liquide (étirement de la boîte de simulation selon une direction donnée).
- Enfin, équilibration dans l'ensemble NVT de ce système hétérogène comportant deux interfaces explicites.

Le système avec interfaces consiste donc en une boîte parallélépipédique dans laquelle la phase liquide occupe le centre de la boîte. Cette disposition permet d'appliquer des conditions périodiques aux limites comme il est classique de le faire en simulation pour éviter les effets de bords excessifs.

La figure 1.15 montre un exemple de configuration d'un système diphasique liquide-vapeur de pentane, ainsi que le profil de la masse volumique le long de la normale à la surface.

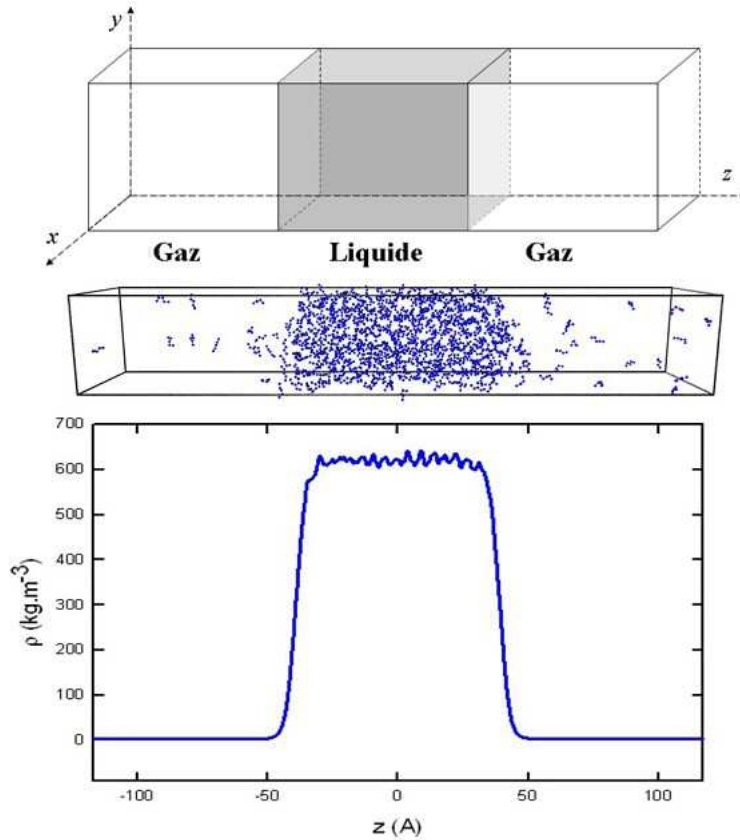


FIGURE 1.15 – Exemple de configuration d'un équilibre liquide-vapeur du pentane à 360 K avec interface explicite avec son profil de masse volumique le long de l'axe normal à la surface.

Il est opportun d'étudier des profils de propriétés structurales et thermodynamiques le long de la normale à la surface car c'est l'axe de non-homogénéité de certaines propriétés. A titre d'exemple, le calcul des profils de masse volumique permet d'accéder aux masses volumiques des phases co-existantes et à la largeur de l'interface. D'un point de vue méthodologique, ils permettent de vérifier que les phases bulk sont bien développées.

1.4 Objectifs de cette thèse

L’objectif de cette thèse est de reproduire la tension superficielle de certains composés présents dans les gisements pétroliers : n -alcane, alcanes ramifiés, cycloalcane et aromatiques. Nous avons l’intention de reproduire le comportement en température de la tension superficielle des équilibres liquide-vapeur de ces hydrocarbures. La modélisation de ces espèces sera réalisée à l’aide de potentiels atomes unifiés anisotropes. En parallèle de ce côté applicatif, une partie méthodologique fondamentale est développée dans cette thèse concernant l’influence des effets de taille, ainsi que l’influence de la troncature et de la forme du potentiel sur le comportement de la tension superficielle. Egalement, nous nous sommes posé des questions sur la façon dont l’incorporation des corrections à longue distance dans l’algorithme de Metropolis avait une influence sur l’effet oscillatoire de la tension superficielle. Nous avons aussi répondu à une question fondamentale sur la dépendance de la tension superficielle et de ses corrections à longue distance en fonction du rayon de coupure. Afin de souligner le caractère prédictif de ces calculs, il n’est pas inutile de rappeler que la mise au point des paramètres de ces potentiels n’a pas été faite sur des valeurs de tension superficielle.

Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur des composés purs en équilibre avec leur vapeur. Nos premiers travaux ont porté sur des alcanes linéaires (n -pentane, n -hexane, n -heptane et n -decane) et ramifiés (2,3-diméthylpentane et 2,4-diméthylpentane) avec comme objectif de retrouver l’évolution de la tension superficielle en fonction de la température ; la pression et le volume du système étant figés.

Puis notre étude s’est orientée vers des systèmes plus complexes comportant des charges électrostatiques tels que le benzène et le toluène, le but étant toujours de retrouver l’évolution de la tension superficielle avec la température du système. Différents champs de force étant disponibles pour modéliser ces espèces, nous avons entrepris de tester les différents potentiels sur le calcul de la tension superficielle afin de pouvoir établir une comparaison.

Un objectif majeur de cette thèse est de reproduire le comportement de la tension interfaciale de mélanges binaires en fonction de la pression. Ce type d'étude à notre connaissance n'a jamais été réalisé auparavant. La difficulté réside également dans le fait que les conditions de température et de pression sont élevées, proches des conditions géologiques. Déterminer la tension interfaciale et les diagrammes de phase de ces systèmes binaires en fonction de la pression nécessite de réaliser les simulations dans l'ensemble statistique Np_NAT , où la pression normale à la surface est fixée. Nous avons l'intention d'utiliser précisément les systèmes H_2O-CH_4 , H_2O-CO_2 et H_2O-H_2S . Les mesures expérimentales de Chiquet *et al.*[6], ainsi que celles de Shah *et al.*[5] sont un atout essentiel pour vérifier la validité de nos algorithmes.

Toutes les simulations sont effectuées à l'aide du code *GIBBS*. Celui-ci est un programme de simulation Monte Carlo, fruit d'une longue collaboration entre l'IFP et le Laboratoire de Chimie Physique (LCP) d'Orsay. Récemment une collaboration a été faite avec le Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires (LTIM) de Clermont-Ferrand, pour incorporer le calcul de la tension interfaciale dans ce code. Plusieurs implémentations ont été nécessaires afin d'adapter ce code aux besoins de ce travail. Il a fallu implémenter le calcul de la tension interfaciale en utilisant toutes les définitions disponibles et en tenant compte de manière appropriée des corrections à longue distance. Il a également fallu prévoir la possibilité d'utiliser de nouveaux ensembles statistiques tels que l'ensemble Np_NAT (voir chapitre 7).

1.5 Descriptif du rapport

Le document est organisé de la façon suivante. Dans une première partie, après avoir présenté les spécificités apportées par l'hétérogénéité du système, nous détaillerons les modèles et potentiels utilisés au cours de ce travail. Puis, nous verrons les différentes méthodes de calcul de la tension interfaciale. L'impact du potentiel, des effets de taille et la dépendance au rayon de coupure

seront abordés dans la troisième partie. La quatrième partie sera consacrée à l'étude des systèmes d'alcanes linéaires et ramifiés. La sixième partie présentera les résultats obtenus pour les systèmes de cycloalcanes et d'aromatiques. Enfin, nous finirons par l'étude de mélanges où nous présenterons une méthodologie appropriée aux systèmes binaires (ensemble statistique, formules opérationnelles pour le calcul de la tension interfaciale et de son terme de correction) ainsi que nos résultats sur les systèmes $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$. Nous dresserons un bilan des principaux résultats obtenus et nous présenterons les perspectives engendrées par cette thèse.

Méthode de Monte Carlo

2.1 Moyennes d'ensembles

D'un point de vue macroscopique, l'état thermodynamique d'un système est défini par différents paramètres tels que le nombre de particules, la pression et la température. En définissant une ou plusieurs fonctions d'état thermodynamiques qui dépendent de ces paramètres, la thermodynamique classique permet le calcul de toutes les propriétés macroscopiques d'un système. D'un point de vue microscopique, un système est défini par les vecteurs positions des particules le constituant et par leurs vecteurs quantités de mouvement. On peut envisager ces vecteurs positions et quantités de mouvement comme étant les paramètres du système dans un espace multidimensionnel nommé *espace des phases*. On peut considérer qu'un point particulier de l'espace des phases, que nous noterons Γ , déterminera la valeur instantanée de toute grandeur macroscopique A . La valeur de cette grandeur en ce point de l'espace des phases sera donc notée $A(\Gamma)$.

La thermodynamique statistique permet de calculer la valeur de la grandeur A déterminée expérimentalement et que l'on notera par l'acronyme A_{obs} . Un ensemble est défini par une suite de points Γ de l'espace des phases, associés à une densité de probabilité $\rho(\Gamma)$ déterminée par les paramètres macroscopiques constants pour l'ensemble considéré, par exemple ρ_{NpT} ou ρ_{NVT} . Si nous considérons l'ensemble de tous les points Γ , la valeur de la grandeur

recherchée est alors donnée par :

$$A_{obs} = \langle A(\Gamma) \rangle_{ens} = \sum_{\Gamma} A(\Gamma) \rho_{ens}(\Gamma) \quad (2.1)$$

La fonction de partition Q_{ens} peut alors être définie de telle sorte que :

$$\rho_{ens}(\Gamma) = \frac{w_{ens}(\Gamma)}{Q_{ens}} \quad (2.2)$$

où $w_{ens}(\Gamma)$ est la probabilité de trouver le point Γ dans l'espace des phases. Alors, on obtient également :

$$Q_{ens} = \sum_{\Gamma} w_{ens}(\Gamma) \quad (2.3)$$

et

$$A_{obs} = \frac{\sum_{\Gamma} w_{ens}(\Gamma) A(\Gamma)}{\sum_{\Gamma} w_{ens}(\Gamma)} \quad (2.4)$$

Ainsi, Q_{ens} est une fonction des grandeurs microscopiques définissant l'ensemble étudié. Le lien entre thermodynamique classique et statistique est alors effectué en introduisant un potentiel thermodynamique ψ , que l'on peut identifier à une fonction d'état thermodynamique du système[25] :

$$\psi_{ens} = -kT \ln(Q_{ens}) \quad (2.5)$$

La connaissance de Q_{ens} par la simulation numérique permet donc le calcul de toutes les grandeurs macroscopiques par la thermodynamique classique.

Malheureusement, il est généralement impossible de calculer une fonction de partition, du fait du nombre infini d'états Γ accessibles à un système macroscopique. De plus, la majorité des états constituant l'espace des phases contribue de manière négligeable à la fonction de partition car ils correspondent à des configurations irréalistes du système (w_{ens} devenant proche de zéro). Par contre, si l'on admet qu'il est possible de générer une suite d'états Γ dont la distribution respecte la densité de probabilité ρ_{ens} , alors la

chaîne de configurations ainsi obtenue constituera un échantillon représentatif de l'ensemble statistique considéré. Il sera alors possible d'effectuer une moyenne de A sur cet ensemble, moyenne qui sera d'autant plus proche de la valeur de A_{obs} que l'échantillon sera correctement construit. C'est le principe de la méthode de Monte Carlo.

Cette méthode vise donc à obtenir les valeurs des grandeurs macroscopiques d'un système à partir d'une description microscopique de ce système, en engendrant une suite d'états par un processus aléatoire de telle sorte que chaque état présent dans la suite apparaisse selon la densité de probabilité ρ_{ens} . La valeur de la propriété A est ainsi égale à la moyenne arithmétique des valeurs prises par A pour les n états de la suite. Metropolis *et al.*[26] ont proposé une méthode permettant de générer une telle suite d'états, appelée chaîne de Markov.

Considérons tout d'abord l'ensemble canonique NVT. La fonction de partition s'écrit alors :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp\left(\frac{-U_{cin}}{k_B T}\right) d\mathbf{p} \int \exp\left(\frac{-U_{pot}}{k_B T}\right) d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

où h est la constante de Planck, \mathbf{p} représente les vecteurs quantités de mouvements des particules, \mathbf{r} représente les vecteurs positions des particules, U_{cin} et U_{pot} représentent respectivement les énergies cinétique et potentielle du système.

Puisque l'espace des quantités de mouvements et l'espace des configurations peuvent être décorrélés, la moyenne configurationnelle d'une grandeur A s'écrit :

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int A(\mathbf{r}) \exp(-\beta U(\mathbf{r})) d\mathbf{r}}{Z_{NVT}} \quad (2.7)$$

où Z_{NVT} est l'intégrale de configuration du système, c'est-à-dire la fonction de partition dont on a ôté la partie cinétique :

$$Z_{NVT} = \int \exp(-\beta U(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

Nous retrouvons bien, grâce aux équations 2.7 et 2.8, la formulation générale décrite précédemment (équation 2.4). La limite de la chaîne de Markov que nous souhaitons construire devra donc être proportionnelle à w_{ens} , qui dans ce cas vaut : $\exp(-\beta U(\mathbf{r}))$.

Maintenant, plaçons nous dans l'ensemble NpT. La moyenne configurationnelle d'une grandeur A dans cet ensemble est donnée par :

$$\langle A \rangle_{NpT} = \frac{\int_0^\infty V^N \exp(-\beta pV) dV \int A(\xi) \exp(-(\xi)) d\xi}{Z_{NpT}} \quad (2.9)$$

où V représente le volume, p la pression, et ξ désigne l'ensemble des coordonnées réduites du système, $\xi = \xi_1, \xi_2, \dots$, avec $\xi_i = r_i/L$, où L représente la longueur de côté de la boîte de simulation cubique. L'intégrale de configuration du système dans l'ensemble NpT, Z_{NpT} , s'exprime de la façon suivante :

$$Z_{NpT} = \int_0^\infty V^N \exp(-\beta pV) dV \int \exp(-\beta U(\xi)) d\xi \quad (2.10)$$

En suivant ce que nous avons vu précédemment, la distribution limite de la chaîne de Markov devra donc être dans ce cas proportionnelle à $\exp(-\beta(U(\xi) + PV) + N)$.

2.2 Algorithmes et biais

Les simulations de type Monte Carlo permettent d'échantillonner l'espace des configurations accessibles à un système, conformément aux probabilités d'existence de chacun de ses micros états (un micro état représentant une configuration donnée du système). Afin de garantir cela, les mouvements effectués pour passer d'un point à un autre de l'espace des configurations ne sont permis que lorsqu'un critère précis, le critère de Metropolis, est satisfait. Le passage d'une configuration à une autre est accepté immédiatement si l'on va vers un micro état plus favorable énergétiquement ou après le tirage réussi d'un nombre aléatoire si la nouvelle configuration envisagée est d'énergie plus

élevée.

Au cours de ce travail, les simulations portant sur des équilibres liquide-vapeur ont été réalisées dans deux ensembles statistiques. L'équilibration de la phase liquide a été effectuée dans l'ensemble NpT (quantité de matière, pression et température constantes) alors que l'équilibration du système liquide-vapeur, c'est-à-dire après l'étirement de la boîte selon une direction donnée, a été réalisée dans l'ensemble NVT (quantité de matière, volume et température constants). Pour les simulations de mélanges binaires, un autre ensemble statistique (Np_NAT) a été utilisé. Celui-ci sera détaillé au cours du chapitre 7 sur la tension interfaciale de systèmes binaires.

Les mouvements Monte Carlo mis en oeuvre pour les différents composés chimiques étudiés, ainsi que leurs probabilités d'être tentés, sont donnés dans le tableau 2.1. Pour les simulations ayant lieu dans l'ensemble NpT, la probabilité de tenter un changement de volume de la boîte est fixée à 0.5%. L'amplitude maximale d'un tel changement est ajustée de manière à obtenir une probabilité d'acceptation du mouvement de l'ordre de 40%.

TABLE 2.1 – Probabilités de tentative des mouvements Monte Carlo.

	Alcanes linéaires	Alcanes ramifiés	Cycloalcanes
Translation	45%	35%	34%
Rotation	35%	35%	33%
Recroissance	20%	20%	0%
Flip	0%	0%	33%
Pivot	0%	10%	0%
<hr/>			
	Aromatiques	Systèmes binaires	
Translation	50%	50%	
Rotation	50%	50%	

La translation permet de déplacer le centre de masse des molécules sans modifier la conformation interne. Lorsque l'on effectue une tentative de translation sur une molécule, un vecteur de direction aléatoire est calculé. Sa norme

est comprise entre zéro et une valeur maximale prédéfinie. De même que pour les changements de volume, cette amplitude maximale est optimisée au cours des simulations afin d’obtenir un taux d’acceptation de 40%.

La rotation consiste à faire tourner une molécule autour de son centre de masse dans une direction aléatoire. Le principe est similaire à celui de la translation : à partir d’un angle aléatoire, on recalcule les positions des atomes de la molécule autour de son centre de masse, celle-ci étant considérée comme rigide pendant la rotation. Dans le cas de molécules flexibles ou semi-flexibles, la prise en compte des interactions intramoléculaires nécessite des mouvements de Monte Carlo permettant la relaxation interne des molécules. Différents mouvements de ce type, tels que le *flip*, le pivot et la recroissance, ont été utilisés au cours de ce travail.

Le mouvement de recroissance consiste en la reconstruction d’une molécule ou d’une partie de molécule, en insérant les centres de force un à un jusqu’à recréer la molécule entière. Ce mouvement met en oeuvre des techniques de biais configurationnel[27, 28, 29, 30] qui, schématiquement, vont consister à favoriser les positions d’énergies plutôt favorables, de manière à ce que le mouvement soit plus facilement accepté. Il est important de préciser que, dans le cas où le modèle utilisé est de type AUA, ce biais présente une particularité. En effet, la position du centre de force que l’on construit est déterminée à partir de la position de l’atome précédent celui en cours de construction, et de l’atome suivant, qui par conséquent n’a pas encore été placé. Cette particularité impose de réaliser le biais d’abord avec un potentiel de type UA en ce qui concerne les interactions intramoléculaires, puis de corriger la probabilité d’acceptation de telle sorte que le vrai modèle utilisé (AUA) soit pris en compte pour les interactions intramoléculaires et inter-moléculaires. Smit *et al.*[31] sont les premiers auteurs à avoir adapté ce biais au modèle AUA.

Le *flip* consiste à faire pivoter un centre de force autour d’un axe formé par ses deux centres de force voisins. Ce mouvement permet d’échantillonner

les degrés de liberté internes d'une molécule (angles de pliage et de torsion). Ce biais a été mis en place par Bourasseau *et al.*[32] afin d'améliorer l'échantillonnage de cycloalcanes. Il améliore également l'échantillonnage d'alcanes longs en relaxant le milieu des chaînes, le mouvement de recroissance ne concernant que les bouts de chaînes. Enfin, le pivot[33] est un mouvement Monte Carlo qui fait pivoter une partie de la molécule autour d'un axe passant par un centre de force donné.

2.3 Potentiels

Un des éléments-clés des méthodes de simulation moléculaire est l'élaboration des potentiels intramoléculaire et intermoléculaire pour décrire énergétiquement les systèmes. Le choix du potentiel est crucial si l'on exige des prévisions réalistes en matière de propriétés thermodynamiques. Le lien entre le potentiel et la valeur interfaciale n'est pas évident sachant que les potentiels intermoléculaires ont été optimisés sur des grandeurs de références (masse volumique de la phase liquide, pression de vapeur saturante, enthalpie de vaporisation) qui n'ont jamais inclus les tensions interfaciales. Il n'est pas inutile de revenir sur les principaux choix qui s'offrent en la matière.

Les potentiels intermoléculaires les plus souvent utilisés en modélisation moléculaire sont sans doute les potentiels "All Atoms" (AA) développés pour la représentation des liquides dans les conditions ambiantes, comme OPLS[34, 35], Amber[36] et COMPASS[37]. Parmi les forces dites de van der Waals, ces potentiels distinguent l'énergie de dispersion, l'énergie de répulsion et l'énergie électrostatique. Bien qu'ils représentent fidèlement la structure moléculaire grâce à une prise en compte fine des mouvements internes aux molécules (pliage, torsion), ces potentiels décrivent souvent de façon très approximative les équilibres liquide-vapeur[31, 38]. Par ailleurs les potentiels "All Atoms" sont nettement plus coûteux en temps de calcul que les potentiels d'atomes unifiés (UA), dans lesquels les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés explicitement, mais sont pris en compte de façon implicite par les paramètres d'interaction de l'atome de carbone auquel ils sont liés.

C'est pourquoi de nombreux travaux ont proposé des potentiels d'atomes unifiés spécialement adaptés à la reproduction des équilibres liquide-vapeur pour diverses familles de molécules. Généralement, ces travaux ont utilisé un potentiel de Lennard-Jones pour décrire les interactions de dispersion et de répulsion[31, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49]. Plus rarement, la répulsion est exprimée par une fonction exponentielle[50, 51, 52, 53, 54]. Dans une variante des potentiels d'atomes unifiés, appelée *Atomes Unifiés Anisotropes* ou *AUA*, le centre de force est placé dans une position intermédiaire entre l'atome de carbone et les atomes d'hydrogène liés[55, 56]. Une illustration de cette approche AUA est proposée sur la figure 2.1 dans le cas d'une molécule de *n*-butane.

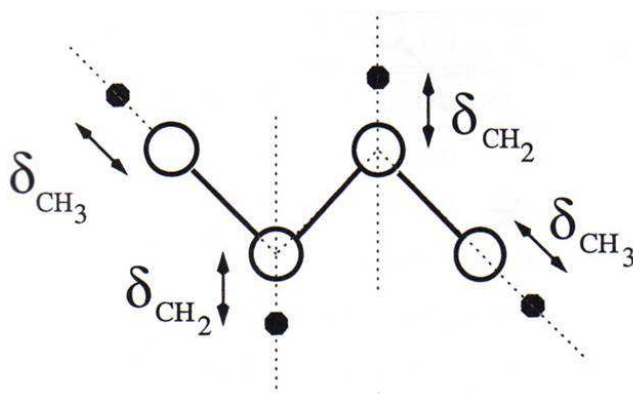


FIGURE 2.1 – Déplacement AUA des centres de forces sur une molécule de *n*-butane.

Grâce à une méthode d'optimisation mettant en oeuvre un ajustement des paramètres sur des données d'équilibres liquide-vapeur, le potentiel AUA a été étendu à différentes familles de molécules : alcanes linéaires[57], alcanes branchés[32], alcanes cycliques[58], aromatiques[59, 60, 61], oléfines[62]. Que ce soit dans les potentiels UA ou AUA, la prise en compte des interactions électrostatiques est essentielle pour reproduire les propriétés des molécules polaires.

L'ensemble de nos simulations a été réalisé en utilisant le potentiel AUA-

4. Cependant, nous avons également voulu voir si le choix d'un champ de force différent pouvait avoir une influence sur les valeurs de tension superficielle calculées sachant qu'aucun des potentiels testés n'a été optimisé sur des valeurs de tension interfaciale. Nous avons donc modélisé quelques systèmes en utilisant l'approche UA d'un potentiel TraPPE afin de comparer les résultats obtenus avec ceux donnés par l'approche AUA. Pour le benzène, nous avons testé trois champs de force différents : TraPPE[40], AUA-4[59], ainsi que le modèle à 9 sites développé par Bonnaud *et al.*[63] qui prend en compte le quadrupôle de la molécule de benzène à l'aide de trois charges ponctuelles placées sur l'axe perpendiculaire au noyau aromatique (voir Figure 6.1, Chapitre 6). Dans la suite de ce manuscrit, nous désignerons ce modèle par l'acronyme AUA9s. Pour le toluène, seul le champ de force AUA9s a été utilisé. Les paramètres de simulation (paramètres géométriques (σ) et énergétiques (ϵ) de chaque centre de force, déplacements AUA, positions et valeurs des charges électrostatiques pour le benzène et le toluène, etc.) seront donnés pour chaque espèce dans le chapitre correspondant.

Les différentes contributions à l'énergie potentielle du système sont calculées à partir des expressions suivantes.

2.3.1 Contributions à l'énergie intramoléculaire

Les centres de force i et j d'une même molécule séparés par plus de trois liaisons interagissent via un potentiel de Lennard-Jones. Le potentiel de Lennard-Jones décrit l'énergie de dispersion-répulsion, les termes en puissance 6 et 12 étant respectivement les termes dispersif et répulsif.

$$\begin{aligned}
 U_{\text{LJ}} &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} u_{\text{LJ}}(r_{iajb}) \\
 &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^6 \right]
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

où ϵ_{ab} est le paramètre énergétique de l'interaction, σ_{ab} est le paramètre géométrique de l'interaction et r_{iajb} est la distance entre les centres de force

a et b des molécules i et j . Les paramètres de Lennard-Jones pour les interactions croisées sont déterminés en suivant les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot :

$$\epsilon_{ab} = (\epsilon_{aa}\epsilon_{bb})^{1/2} \quad \sigma_{ab} = \frac{1}{2}(\sigma_{aa} + \sigma_{bb}) \quad (2.12)$$

La longueur de liaison est considérée comme fixe. Le potentiel harmonique associé aux angles de valence (bending) est défini comme suit :

$$U_{\text{bend}}/k = \frac{1}{2}k_{\text{bend}}(\cos\theta - \cos\theta_o)^2 \quad (2.13)$$

où θ est l'angle formé par trois atomes consécutifs d'une même molécule, k_{bend} est la constante de bending et θ_o est la valeur d'équilibre de l'angle.

Le potentiel de torsion est défini comme suit :

$$U_{\text{tors}}/k = \sum_{i=0}^8 a_i (\cos\phi)^i \quad (2.14)$$

où ϕ est l'angle dièdre formé par quatre atomes consécutifs d'une même molécule.

2.3.2 Contributions à l'énergie intermoléculaire

Les centres de force i et j de différentes molécules interagissent via un potentiel de Lennard-Jones (équation 2.11).

Le potentiel électrostatique, qui converge lentement puisque variant en $1/r$, est calculé suivant la méthode de la sommation d'Ewald. Cette méthode permet de séparer le calcul de l'énergie électrostatique en deux termes qui convergent rapidement, l'un dans l'espace direct, et l'autre dans l'espace réciproque en utilisant une série de Fourier. On arrive à l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
U_{\text{ELEC}} = & \frac{1}{2\epsilon_o V} \sum_{k \neq 0} Q(h) S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) \\
& + \frac{1}{8\pi\epsilon_o} \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} q_{ia} \sum_b q_{jb} \operatorname{erfc}(\alpha r_{iajb}) / r_{iajb} \\
& - \frac{\alpha}{4\pi^{3/2}\epsilon_o} \sum_i \sum_a q_{ia}^2 \\
& - \frac{1}{8\pi\epsilon_o} \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} \frac{q_{ia} q_{ib}}{r_{iaib}} \operatorname{erf}(\alpha r_{iaib})
\end{aligned} \tag{2.15}$$

où $\operatorname{erfc}(x)$ est la fonction erreur complémentaire et $\operatorname{erf}(x)$ est la fonction erreur. Les fonctions $S(\mathbf{h})$ et $Q(h)$ sont définies selon les équations qui suivent :

$$S(\mathbf{h}) = \sum_i \sum_a q_{ia} \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}) \tag{2.16}$$

$$Q(h) = \frac{1}{h^2} \exp\left(-\frac{h^2}{4\alpha^2}\right) \tag{2.17}$$

où le vecteur dans l'espace réciproque \mathbf{h} est défini tel que $\mathbf{h} = 2\pi(1/L_x \mathbf{u}, m/L_y \mathbf{v}, n/L_z \mathbf{w})$ où $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ prennent les valeurs $0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Le facteur de convergence α est égal à $\frac{2\pi}{L_x}$, où L_x est la plus petite dimension de la cellule de simulation. Il est donc fonction de la taille de la boîte de simulation considérée et est généralement choisi de telle sorte que la sommation dans l'espace direct converge.

2.4 Modélisation explicite de l'interface

2.4.1 Spécificités

La modélisation explicite de l'interface est de loin la méthode la plus directe pour accéder aux propriétés de l'interface et à la tension interfaciale. Cependant, la présence physique de l'interface implique un nombre de molécules important pour à la fois modéliser des phases homogènes et des

régions interfaciales bien développées. La taille du système devient de moins en moins un frein à l'utilisation de cette modélisation explicite de l'interface compte tenu de l'évolution des moyens de calcul. Cependant, l'interface, zone de gradient de concentration, est à l'origine de nombreux problèmes méthodologiques. En effet, certaines approximations largement utilisées lors de la simulation moléculaire de phases fluides se révèlent jouer un rôle non négligeable sur le calcul de la tension interfaciale. Je vous propose ici de décrire brièvement les problématiques des simulations à interface explicite.

Ces approximations concernent : la troncature de la force et du potentiel[64, 65], l'utilisation des corrections à longue distance pour l'énergie[66, 67, 68, 69, 70], la force, la pression et la tension interfaciale. Lorsque les modèles requièrent le calcul de contributions électrostatiques, l'utilisation de la sommation d'Ewald doit être faite avec précaution compte tenu de la géométrie du système. La taille de la surface est également un facteur qui peut influencer le calcul de la tension interfaciale. Récemment, il a été démontré que la tension superficielle du fluide Lennard-Jones avait un comportement oscillatoire en fonction de la taille de la surface[71, 72]. Un certain nombre de travaux ont été consacrés à l'étude de ces différents paramètres sur le calcul de la tension interfaciale. Ces questions de méthodologie sont encore d'actualité et continuent de faire l'objet de publications.

Tronquer un potentiel et une force au rayon de coupure, revient à ajouter une contribution positive à la particule j lorsque sa distance à la particule i devient supérieure à celle du rayon de coupure. Inversement, lorsque la particule j entre dans la zone d'interaction de la particule i , elle reçoit subitement une interaction négative. Dans une phase bulk, ces deux types d'interactions au rayon de coupure se compensent. Ce n'est pas le cas dans la région interfaciale où la distribution des molécules n'est pas homogène le long de la normale à la surface. Ces problèmes de troncature sont à l'origine de la diversité des résultats de tension interfaciale calculée par simulation Monte Carlo et par dynamique moléculaire[64, 65]. Plusieurs solutions ont été émises pour résoudre ce problème : ajouter une contribution au poten-

tiel au rayon de coupure[65] ou alors rendre l'énergie et la force continues au rayon de coupure par l'addition d'une fonction polynomiale[64]. Cette dernière solution a l'avantage de rendre les simulations de Monte Carlo et dynamique moléculaire cohérentes sur les équilibres mécaniques et le calcul de la tension superficielle mais présente le désavantage de ne pas pouvoir être utilisée avec les champs de force actuels car aucun paramètre n'a été optimisé avec les expressions de ce potentiel modifié. Ce problème de discontinuité de la force et du potentiel se retrouve présent lorsque différentes définitions de la tension interfaciale (voies mécanique et thermodynamique) sont utilisées. Cette discontinuité au rayon de coupure est aussi à l'origine des différences des valeurs de tension interfaciale obtenues avec les définitions mécanique et thermodynamique[69].

Les corrections à longue distance sont ajoutées aux propriétés thermodynamiques pour compenser le fait que certaines interactions ont été négligées après le rayon de coupure. Ces corrections à longue distance (énergie, pression,...) dépendent de la masse volumique moyenne de la cellule de simulation[66, 67, 68]. La modélisation de phases homogènes ne pose aucun problème quant à l'utilisation des corrections à longue distance. Mais, quelle correction doit-on ajouter sur un système hétérogène où la masse volumique n'est plus constante dans la région interfaciale? Face à cette difficulté, un certain nombre de simulations de systèmes hétérogènes ont été réalisées sans l'utilisation de telles corrections à longue distance, mais les valeurs de tension interfaciale obtenues s'avéraient être fortement dépendantes de la valeur du rayon de coupure. Des solutions ont été proposées et consistent à incorporer par exemple au sein de la simulation de Monte Carlo une correction à longue distance pour l'énergie dépendant de la position le long de la surface. L'utilisation de telles corrections nécessite également d'avoir une réflexion sur les corrections à longue distance pour les différentes expressions opérationnelles de la tension interfaciale.

Enfin, certaines définitions de la tension interfaciale utilisent la dérivée de l'énergie par rapport à la distance (voie mécanique) alors que la défini-

tion thermodynamique utilise l'énergie dans sa formule opérationnelle. Nous présenterons en détail les différentes définitions et leurs expressions opérationnelles dans les chapitres suivants. Cependant, un travail théorique important a été fait par l'équipe pour rendre compatibles entre elles les différentes définitions. Des expressions de corrections à longue distance ont été développées lorsqu'elles n'existaient pas au sein de chaque définition de la tension superficielle. Egalement, des versions locales de la tension interfaciale ont été proposées.

2.4.2 Corrections à longue distance (LRC)

Etant donné que les systèmes étudiés présentent une hétérogénéité selon l'axe normal à l'interface (axe z), nous calculons les corrections à longue distance (LRC) de l'énergie de dispersion-répulsion en fonction de z_k en découpant la boîte de simulation en tranches d'épaisseur δz . L'énergie totale de correction à longue distance U_{LRC} est ensuite calculée en sommant toutes ces contributions locales. Le terme U_{LRC} est ensuite ajouté dans l'énergie totale pour être utilisé dans l'algorithme de Metropolis. Les corrections à longue distance dans chaque tranche sont définies en deux parties[68] :

$$U_{\text{LRC}} = \sum_{i=1}^{N_z} u_{\text{LRC}}(z_k) = \sum_{i=1}^{N_z} \left(u_{\text{LRC}}^{(1)}(z_k) + u_{\text{LRC}}^{(2)}(z_k) \right) \quad (2.18)$$

où N_z est le nombre total de tranches de la boîte de simulation.

$$\begin{aligned} u_{\text{LRC}}^{(1)}(z_k) &= \frac{8\pi}{3} \rho(z_k)^2 V_s \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} \epsilon_{ab} \left[1/3 \left(\frac{\sigma_{ab}^{12}}{r_c^9} \right) - \left(\frac{\sigma_{ab}^6}{r_c^3} \right) \right] \\ u_{\text{LRC}}^{(2)}(z_k) &= \pi \rho(z_k) V_s \int_{r_c}^{\infty} dr \int_{-r}^r d\Delta z \\ &\quad \sum_{i=1}^{N_s} [\rho(z_{k+i}) - \rho(z_{k+i-1})] r U_{\text{LJ,m}}(r) \end{aligned} \quad (2.19)$$

$\rho(z_k)$ et V_s sont respectivement la masse volumique et le volume de la tranche k . Δz est défini comme la différence $z - z_k$. N_s est le nombre de

tranche entre z et z_k . r_c est le rayon de coupure, $U_{\text{LJ,m}}(r)$ est l'énergie intermoléculaire, r est la distance entre les deux centres de masse des molécules i et j , N_i et N_j sont respectivement le nombre de centres de force des molécules i et j .

$$U_{\text{LJ,m}}(r) = \sum_a^{N_i} \sum_b^{N_j} 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.20)$$

La première partie du terme de correction est identique à celle qui serait associée à un système homogène, mis à part qu'elle utilise une masse volumique locale $\rho(z_k)$. La deuxième partie consiste en une double intégrale qui contient une série de différences de masses volumiques, rendant celle-ci ardue à calculer. Cependant, il a été démontré[68, 73] qu'elle ne représentait qu'une contribution mineure à l'énergie totale de correction à longue distance.

Un exemple de profils de correction à longue distance est donné sur la figure 2.2. Nous donnons à titre d'exemple le profil de correction à longue distance de l'énergie en considérant que la masse volumique dans la simulation est homogène. Cette figure illustre la nécessité de prendre en compte des corrections à longue distance locales.

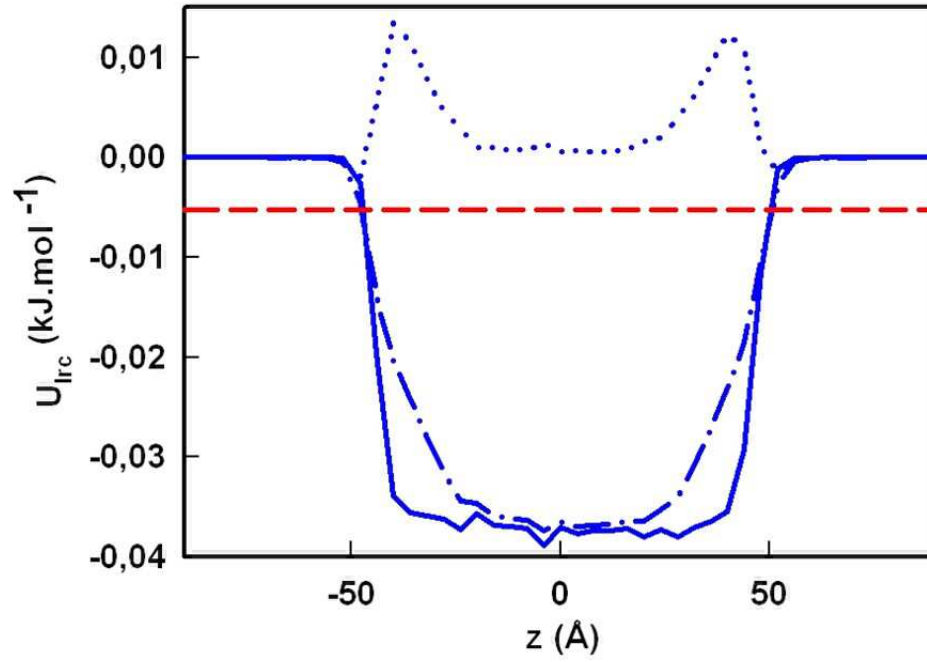


FIGURE 2.2 – Profil selon l'axe z des différentes contributions des corrections à longue distance de l'énergie configurationnelle (kJ.mol^{-1}) d'un équilibre liquide-vapeur de pentane à $T = 299 \text{ K}$. Le rayon de coupure est de 13 \AA et $N = 600$ molécules. $u_{lrc}^{(1)}(z_k)$ (—); $u_{lrc}^{(2)}(z_k)$ (·····); $u_{lrc}(z_k) = u_{lrc}^{(1)}(z_k) + u_{lrc}^{(2)}(z_k)$ (- · - · -). Le trait en pointillés rouges représente la correction à longue distance de l'énergie qui serait appliquée pour ce même système en phase homogène.

Chapitre 3

Calcul de la tension superficielle

Nous avons à l'heure actuelle un certain nombre de formules opérationnelles pour le calcul de la tension superficielle que l'on peut utiliser soit en dynamique moléculaire, soit en Monte Carlo. Pour chaque expression de la tension interfaciale, l'équipe du Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires de Clermont-Ferrand a associé une expression pour la correction à longue distance. Cette association est indispensable car les corrections à longue distance peuvent représenter jusqu'à 30% de la valeur totale avec des rayons de coupure de l'ordre de 12 Å. Nous disposons également de versions locales de la tension superficielle qui permettent d'avoir une idée plus précise du comportement de cette tension en tout point du système.

Toutes les méthodes de calcul de la tension superficielle présentées dans ce chapitre sont valables pour des équilibres liquide-vapeur de corps purs dans l'ensemble NVT. Les formules opérationnelles dans le cas de mélanges seront détaillées dans le chapitre 7 consacré aux mélanges binaires.

3.1 Méthode de Kirkwood-Buff (KB)

Les méthodes les plus communes pour calculer la tension superficielle sont basées sur une définition mécanique et utilisent le tenseur de pression. La première forme explicite utilise l'expression du viriel pour calculer la tension superficielle, c'est-à-dire que les composantes de la pression sont exprimées

en fonction des dérivées du potentiel intermoléculaire. Cette expression a été développée par Kirkwood et Buff (KB) en 1949[74].

$$\gamma_{\text{KB}} = \frac{1}{2A} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{iajb} - 3z_{ij} \cdot z_{iajb}}{2r_{iajb}} \frac{dU(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \right\rangle \quad (3.1)$$

On notera que le facteur $1/2$ est dû au fait que nos systèmes avec interfaces explicites comportent systématiquement deux interfaces. On retrouvera ce facteur dans chacune des formules opérationnelles pour le calcul de la tension interfaciale.

Des corrections à longue distance spécifiques ont été développées par Blokhuis *et al.* en 1995 [75] et sont basées sur les approximations suivantes : la fonction de distribution radiale est égale à l'unité pour une distance r supérieure au rayon de coupure, et le profil de densité peut être ajusté par une fonction hyperbolique. L'expression de Blokhuis prend la forme suivante :

$$\gamma_{\text{KB,LRC}} = \frac{\pi}{2} (\rho_l - \rho_v)^2 \int_0^1 ds \int_{r_c}^{+\infty} dr \coth\left(\frac{2rs}{d}\right) \frac{dU_{\text{LJ,m}}}{dr} r^4 (3s^3 - s) \quad (3.2)$$

où d représente la largeur de l'interface, et s est un paramètre défini tel que $s = (z_i - z_j)/r_{ij}$.

3.2 Méthode de Irving-Kirkwood (IK)

Certaines méthodes présentent l'avantage de fournir une contribution locale de la tension interfaciale selon l'axe perpendiculaire à la surface. Cela permet de vérifier que la géométrie du système impose deux interfaces indépendantes et bien stabilisées.

La définition d'Irving et Kirkwood[76] (IK) utilise les composantes locales du tenseur de pression selon les directions normales et tangentielles à la surface de l'interface. La tension superficielle peut être calculée en intégrant la différence entre les composantes normales et tangentielles du tenseur de pression :

$$\gamma_{\text{IK}} = \frac{1}{2} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} (p_N(z_k) - p_T(z_k)) dz \quad (3.3)$$

où $p_N(z_k)$ et $p_T(z_k)$ sont respectivement les composantes normales et tangentielles du tenseur de pression selon la normale à l'interface.

Le tenseur de pression est défini comme la somme d'un terme cinétique et d'un terme énergétique résultants des forces intermoléculaires. Alors que le premier terme est bien défini, le calcul du second terme est plus arbitraire du fait que plusieurs voies soient possibles pour déterminer les forces intermoléculaires contribuant à la tension à l'interface. Il existe plusieurs façons de choisir la règle pour relier deux particules interagissant entre elles.

Irving and Kirkwood [76] ont choisi comme définition la ligne droite entre les deux particules. Cependant d'autres choix sont possibles. Cela est dû au fait que les définitions du tenseur de pression sont multiples. Les composants du tenseur de pression [24, 77, 78] dans la définition d'Irving et Kirkwood sont définis de la manière suivante :

$$\begin{aligned} p_{\alpha\beta}(z_k) = & \langle \rho(z_k) \rangle k_B T \mathbf{I} \\ & + \frac{1}{A} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} (\mathbf{F}_{ij})_{\beta} \frac{1}{|z_{ij}|} \right. \\ & \left. \theta \left(\frac{z_k - z_i}{z_{ij}} \right) \theta \left(\frac{z_j - z_k}{z_{ij}} \right) \right. \end{aligned} \quad (3.4)$$

où \mathbf{I} est le tenseur unité et T est la température. α et β représentent les directions selon les axes x , y ou z . $\theta(x)$ est la fonction échelon définie par $\theta(x) = 0$ quand $x < 0$ et $\theta(x) = 1$ quand $x \geq 0$. A est l'aire de la surface normale à l'axe z . La distance z_{ij} entre deux centres de masse est divisée en N_s régions d'épaisseur δz . Selon Irving et Kirkwood, les molécules i et j donnent une contribution locale au tenseur de pression dans une région donnée si la ligne rejoignant les centres de masse des molécules i et j traverse, commence ou finit dans la région en question. Chaque tranche contribue à $1/N_s$ de la contribution totale due à l'interaction $i-j$. La composante normale

$p_N(z_k)$ est égale à $p_{zz}(z_k)$ alors que la composante tangentielle est donnée par $\frac{1}{2}(p_{xx}(z_k) + p_{yy}(z_k))$. \mathbf{F}_{ij} dans l'équation 3.4 est la force entre les particules i et j . Elle est exprimée comme la somme de toutes les interactions entre centres de force situés entre les deux molécules.

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{ij} &= \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} (\mathbf{f}_{\mathbf{iajb}}) \\ &= - \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} \frac{\mathbf{r}_{\mathbf{iajb}}}{r_{iajb}} \frac{dU(r_{iajb})}{dr_{iajb}}\end{aligned}\tag{3.5}$$

Dans le cas d'un système comprenant des interactions de dispersion-répulsion et des interactions électrostatiques, l'expression du tenseur de pression selon la méthode IK se décompose comme le montre l'expression suivante :

$$\begin{aligned}p_{\alpha\beta}(z_k) &= \langle \rho(z_k) \rangle k_B T \mathbf{I} + p_{\alpha\beta}^{\text{LJ}}(z_k) \\ &\quad + p_{\alpha\beta}^{\text{R}}(z_k) + p_{\alpha\beta}^{\text{K},1}(z_k) + p_{\alpha\beta}^{\text{K},2}(z_k)\end{aligned}\tag{3.6}$$

où LJ, R, K représentent respectivement les contributions des interactions Lennard-Jones, celles de l'espace réel d'Ewald et celles de l'espace réciproque d'Ewald. Les contributions Lennard-Jones sont calculées selon l'expression suivante :

$$\begin{aligned}p_{\alpha\beta}^{\text{LJ}}(z_k) &= -\frac{1}{A} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} \right. \\ &\quad \left. \frac{(\mathbf{r}_{\mathbf{ij}})_{\alpha} \cdot (\mathbf{r}_{\mathbf{iajb}})_{\beta}}{r_{iajb}} \frac{dU_{\text{LJ}}(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \frac{1}{|z_{ij}|} \right. \\ &\quad \left. \theta\left(\frac{z_k - z_i}{z_{ij}}\right) \theta\left(\frac{z_j - z_k}{z_{ij}}\right) \right.\end{aligned}\tag{3.7}$$

La contribution de l'espace réel d'Ewald au tenseur de pression local est donnée par l'équation 3.8.

$$\begin{aligned}
p_{\alpha\beta}^R(z_k) = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0 A} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} q_{ia} q_{jb} \right. \\
& \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha r_{iajb} \exp(-\alpha^2 r_{iajb}^2) + \operatorname{erfc}(\alpha r_{iajb}) \right) \\
& \times \frac{(\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} \cdot (\mathbf{r}_{iajb})_{\beta}}{r_{iajb}^3} \frac{1}{|z_{ij}|} \theta\left(\frac{z_k - z_i}{z_{ij}}\right) \theta\left(\frac{z_j - z_k}{z_{ij}}\right) \Bigg\rangle
\end{aligned} \tag{3.8}$$

Les deux contributions de l'espace réciproque d'Ewald sont données par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
p_{\alpha\beta}^{K,1}(z_k) = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{2\pi}{V^2} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} H_k(z_i) Q(h) S(\mathbf{h}) \right. \\
& S(-\mathbf{h}) \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{2\mathbf{h}_{\alpha}\mathbf{h}_{\beta}}{h^2} - \frac{\mathbf{h}_{\alpha}\mathbf{h}_{\beta}}{2\alpha^2} \right) \\
p_{\alpha\beta}^{K,2}(z_k) = & -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{2\pi}{V^2} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{N_a} (\mathbf{r}_{ia} - \mathbf{r}_i)_{\beta} q_{ia} \right. \\
& \times \sum_{\mathbf{h} \neq 0} H_k(z_i) Q(h) i\mathbf{h}_{\alpha} [S(\mathbf{h}) \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}) \\
& \left. - S(-\mathbf{h}) \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}) \right]
\end{aligned} \tag{3.9}$$

où $H_k(z_i)$ est une fonction échelon. La tension superficielle totale $\gamma(z)$ peut être décomposée en $\gamma_{\text{LJ}}(z_k)$ et $\gamma_{\text{ELE}}(z_k)$ où $\gamma_{\text{ELE}}(z_k)$ est la somme des termes suivants : $\gamma_R(z_k)$, $\gamma_{K,1}(z_k)$ et $\gamma_{K,2}(z_k)$.

L'expression de la contribution à la tension superficielle due aux corrections à longues distances pour la définition d'Irving et Kirkwood a été établie par Guo et Lu[68] en 1997. Celle-ci est composée de deux parties comme le montrent les équations suivantes.

$$\begin{aligned}
p_{\text{N,LRC}}(z_k) &= p_{\text{N,LRC}}^{(1)}(z_k) + p_{\text{N,LRC}}^{(2)}(z_k) \\
&= -\frac{2\pi}{3}\rho^2(z_k) \int_{r_c}^{\infty} dr r^3 \frac{dU_{\text{LJ,m}}(r)}{dr} \\
&\quad - \pi\rho(z_k) \int_{r_c}^{\infty} dr \int_{-r}^r d\Delta z [\rho(z) \\
&\quad - \rho(z_k) \frac{dU_{\text{LJ,m}}(r)}{dr} (\Delta z)^2]
\end{aligned} \tag{3.10}$$

En ce qui concerne la pression tangentielle, le premier terme est identique au premier terme de la composante normale alors que le second terme est exprimé par

$$\begin{aligned}
p_{\text{T,LRC}}^{(2)}(z_k) &= -\frac{\pi}{2}\rho(z_k) \int_{r_c}^{\infty} dr \int_{-r}^r d\Delta z [\rho(z) - \rho(z_k)] \\
&\quad \times \frac{dU_{\text{LJ,m}}(r)}{dr} [r^2 - (\Delta z)^2]
\end{aligned} \tag{3.11}$$

Le premier terme de $p_{\text{N,LRC}}(z_k)$ et $p_{\text{T,LRC}}(z_k)$ est identique à celui utilisé dans les systèmes homogènes à l'exception près qu'il utilise la densité locale $\rho(z_k)$ à la place d'une densité globale ρ , alors que le second terme prend en compte la différence de densité entre deux tranches voisines. A partir de ces expressions de correction à longue distance des composantes de la pression, il est alors possible de calculer la part de la tension interfaciale que représente ces corrections. L'expression de la contribution à la tension interfaciale due aux corrections à longues distances pour la définition d'Irving et Kirkwood est donnée par

$$\begin{aligned}
\gamma_{\text{IK,LRC}}(z_k) &= \frac{\pi}{2}\rho(z_k) \frac{V_s}{A} \int_{r_c}^{\infty} dr \int_{-r}^r d\Delta z \\
&\quad \sum_{i=1}^{N_s} [\rho(z_{k+i}) - \rho(z_{k+i-1})] \frac{dU_{\text{LJ,m}}}{dr} [r^2 - 3(\Delta z)^2]
\end{aligned} \tag{3.12}$$

La correction à longue distance totale est obtenue en sommant toutes les contributions locales de chaque tranche et en divisant le résultat par deux.

Cette expression présente l'avantage de prendre en compte les différences de densité au voisinage d'une tranche située à une position z . Cette contribution devrait être particulièrement importante dans les régions interfaciales.

3.3 Version locale de la méthode de Kirkwood-Buff (KBZ)

L'expression de Kirkwood et Buff ne permettait pas un calcul local de la tension superficielle et par conséquent ne permettait pas d'obtenir un profil de tension superficielle en fonction de la direction normale à l'interface. Or, les profils sont un élément-clé d'un point de vue méthodologique pour vérifier la validité du calcul concernant la stabilité des interfaces, l'indépendance des deux interfaces et le retour à zéro de la tension interfaciale au sein des phases bulk. Une version locale de la tension interfaciale basée sur l'expression de Buff et Kirkwood a donc été récemment établie (Ghoufi *et al.*[79]). L'expression a été obtenue en dérivant le potentiel par rapport à la surface. Nous la nommerons KBZ tout au long de ce manuscrit.

$$\begin{aligned}
\gamma_{\text{KBZ}} &= \left\langle \frac{\partial U}{\partial A} \right\rangle_0 = \sum_k^{N_s} \left\langle \frac{\partial U_{z_k}}{\partial A} \right\rangle_0 \\
&= \sum_k^{N_s} \gamma_{\text{KBZ}}(z_k) \\
&= \sum_k^{N_s} (\gamma_{\text{KBZ}}^{\text{LJ}}(z_k) + \gamma_{\text{KBZ}}^{\text{ELE}}(z_k))
\end{aligned} \tag{3.13}$$

avec

$$\begin{aligned}
\gamma_{\text{KBZ}}^{\text{LJ}}(z_k) &= - \sum_{i \in k} \sum_a \sum_{j \neq i} \sum_b \frac{1}{r_{iajb}} A(\mathbf{r}_{iajb}, \mathbf{r}_{ij}) \frac{48\epsilon_{ij}}{r_{iajb}} \\
&\quad \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{iajb}} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{iajb}} \right)^6 \right]
\end{aligned} \tag{3.14}$$

et

$$\begin{aligned}
\gamma_{\text{KBZ}}^{\text{ELE}}(z_k) = & \sum_{i \in k} \sum_a \left\{ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \sum_b -q_{ia}q_{jb} \frac{1}{r_{iajb}} A(\mathbf{r}_{iajb}, \mathbf{r}_{ij}) \right. \\
& \left[\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}r_{iajb}} \exp(-(\alpha^2 r_{iajb}^2)) + \frac{\text{erfc}(\alpha r_{iajb})}{r_{iajb}^2} \right] \\
& + \frac{1}{V\epsilon_0} \sum_{h \neq 0} Q(h) \text{Im} \left\{ \left(\sum_i \sum_a \left[-(\mathbf{r}_i)_x \frac{\pi l}{2(L_x)^3} \right. \right. \right. \\
& - (\mathbf{r}_i)_y \frac{\pi m}{2(L_y)^3} + (\mathbf{r}_i)_z \frac{\pi n}{L_x L_y L_z} \\
& \left. \left. + A(\mathbf{h}, \mathbf{r}_{ia}) \right) \left(\exp(-i\mathbf{h}\mathbf{r}_{ia}) \right) \left(\sum_i \sum_a \exp(i\mathbf{h}\mathbf{r}_{ia}) \right) \right\} \\
& + \frac{1}{2V} \sum_{h \neq 0} \left[\frac{2\pi^2 l^2}{(L_x)^4} + \frac{2\pi^2 m^2}{(L_y)^4} - \frac{4\pi^2 n^2}{L_x L_y (L_z)^2} \right] \frac{1}{h^4} \\
& \exp\left(-\frac{h^2}{4\alpha^2}\right) \left[\frac{h^2}{4\alpha^2} + 1 \right] S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h})
\end{aligned} \tag{3.15}$$

où la fonction $A(\mathbf{u}, \mathbf{v})$ est définie telle que

$$A(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = \left((\mathbf{u})_x \frac{(\mathbf{v})_x}{4L_x^2} + (\mathbf{u})_y \frac{(\mathbf{v})_y}{4L_y^2} - (\mathbf{u})_z \frac{(\mathbf{v})_z}{2L_y L_x} \right) \tag{3.16}$$

Im étant la partie imaginaire de la variable complexe.

L'expression des corrections à longue distance associées à la méthode KBZ est la suivante :

$$\begin{aligned}
\gamma_{\text{KBZ,LRC}}(z_k) = & \pi\rho(z_k) \frac{V_s}{2A} \int_{r_c}^{\infty} dr \int_{-r}^r d\Delta z [\rho(z) - \rho(z_k)] \\
& \left(\frac{r^2 - 3(\Delta z)^2}{r} \right) \left(U_{\text{LJ,m}}(r) + r \frac{\partial U_{\text{LJ,m}}(r)}{\partial r} \right)
\end{aligned} \tag{3.17}$$

3.4 Méthode Test-Area (TA)

Récemment, Gloor *et al.*[80] ont utilisé la définition thermodynamique de la tension interfaciale et expriment la tension interfaciale comme la dérivée de l'énergie libre par rapport à la surface de l'interface. La méthode Test-Area

(on utilisera l'acronyme *TA* au cours de ce manuscrit) consiste à perturber l'aire de l'interface et à calculer la variation d'énergie libre résultant de cette perturbation afin d'obtenir la tension interfaciale (Figure 3.1).

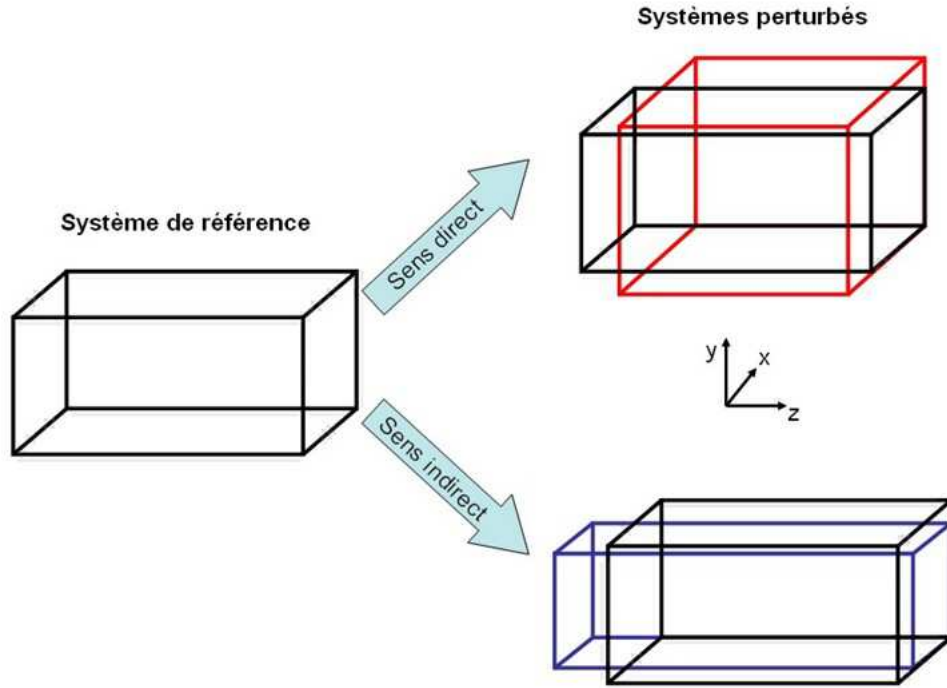


FIGURE 3.1 – Schéma illustrant la méthode Test-Area pour le calcul de la tension interfaciale : en noir le système de référence, en rouge le système perturbé dans le sens direct, en bleu le système perturbé dans le sens indirect.

Les dimensions de la boîte $(L_x^{(A+\Delta A)}, L_y^{(A+\Delta A)}, L_z^{(A+\Delta A)})$ dans l'état perturbé suivent les transformations suivantes : $L_x^{A+\Delta A} = L_x^{(A)}\sqrt{1+\xi}$, $L_y^{(A+\Delta A)} = L_y^{(A)}\sqrt{1+\xi}$, $L_z^{(A+\Delta A)} = L_z^{(A)}/(1+\xi)$. La surface $(A + \Delta A)$ dans l'état perturbé devient $L_x^{(A)}L_y^{(A)}(1+\xi)$ où ΔA est égal à $L_x^{(A)}L_y^{(A)}\xi$. La tension interfaciale est alors calculée par :

$$\begin{aligned}
\gamma_{\text{TA}} &= \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{N,V,T} \\
&= \lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{F(N, V, T, (1)) - F(N, V, T, (0))}{\Delta A_\xi} \\
&= \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{\Delta A_\xi} \ln \frac{Q_{NVT}^{(1)}}{Q_{NVT}^{(0)}} \\
&= \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{\Delta A_\xi} \ln \frac{\int dr'^N \exp \left(-\frac{U^{(1)}(r'^N)}{k_B T} \right)}{\int dr^N \exp \left(-\frac{U^{(0)}(r^N)}{k_B T} \right)} \\
&= \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{\Delta A} \ln \left\langle \exp \left(-\frac{(U^{(1)}(\mathbf{r}'^N) - U^{(0)}(\mathbf{r}^N))}{k_B T} \right) \right\rangle_0 \\
&= \sum_k \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{\Delta A} \\
&\quad \ln \left\langle \exp \left(-\frac{(U^{(1)}(z_k, \mathbf{r}'^N) - U^{(0)}(z_k, \mathbf{r}^N))}{k_B T} \right) \right\rangle_{k,A}
\end{aligned} \tag{3.18}$$

où les exposants (0) se réfèrent à l'état de référence du système (état (0)), alors que les exposants (1) font référence à l'état perturbé (état (1)).

Après ajout d'un facteur 1/2 du fait que nos systèmes sont toujours constitués de deux interfaces explicites, on arrive à l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
\gamma_{\text{TA}} &= \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{2\Delta A_\xi} \ln \left\langle \exp \left(-\frac{(U^{(1)}(r'^N) - U^{(0)}(r^N))}{k_B T} \right) \right\rangle_0 \\
&= \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{2\Delta A_\xi} \ln \left\langle \exp \left(-\frac{\Delta U}{k_B T} \right) \right\rangle_0
\end{aligned} \tag{3.19}$$

L'utilisation de cette méthode de perturbation permet le calcul de la tension interfaciale dans les sens direct et indirect (Figure 3.1). Le sens direct implique une augmentation de la surface de l'interface tel que $A^{(1)} = A^{(0)} + \delta A_\xi$. A l'inverse, le sens indirect va entraîner une diminution de la surface tel que $A^{(-1)} = A^{(0)} - \delta A_\xi$. Par conséquent, les tensions interfaciales calculées dans les sens direct et indirect seront respectivement positives et négatives. La

tension interfaciale finale est une moyenne des valeurs absolues des résultats obtenus dans les deux sens :

$$\gamma_{TA} = \frac{\gamma_D + |\gamma_I|}{2} \quad (3.20)$$

où

$$\gamma_D = \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{2\delta A_\xi} \ln \left\langle \exp \left(-\frac{\Delta U_{0 \rightarrow 1}}{k_B T} \right) \right\rangle_0 \quad (3.21)$$

et

$$\gamma_I = \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{2\delta A_\xi} \ln \left\langle \exp \left(-\frac{\Delta U_{0 \rightarrow -1}}{k_B T} \right) \right\rangle_0 \quad (3.22)$$

Les corrections à longue distance associées à la méthode TA sont calculées à partir de l'expression suivante :

$$\gamma_{TA,LRC} = \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{2\delta A_\xi} \ln \left\langle \left(-\frac{(U_{LRC}^{(1)} - U_{LRC}^{(0)})}{k_B T} \right) \right\rangle \quad (3.23)$$

Une expression opérationnelle utilisant la même approche que Test-Area mais permettant d'établir le profil de la tension superficielle a récemment été établie (Ibergay *et al.*[69]), ainsi que les expressions à longue distance correspondantes.

$$\gamma_{TA}(z_k) = \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{\delta A_\xi} \ln \left\langle \left(-\frac{\Delta U_{z_k}}{k_B T} \right) \right\rangle_{z_k} \quad (3.24)$$

Les corrections à longue distance associées à cette expression se calculent suivant :

$$\gamma_{TA,LRC}(z_k) = \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{2\delta A_\xi} \ln \left\langle \left(-\frac{(U_{LRC}^{(1)}(z'_k) - U_{LRC}^{(0)}(z_k))}{k_B T} \right) \right\rangle \quad (3.25)$$

Errington *et al.*[72] ont montré récemment que la valeur de la tension interfaciale calculée par la méthode Test-Area était dépendante de l'amplitude de la perturbation effectuée. Par conséquent, nous avons voulu vérifier la cohérence de notre calcul de la tension superficielle du pentane pour différentes

valeurs du paramètre ξ .

Selon la définition thermodynamique, les tensions interfaciales calculées dans les sens direct et indirect doivent être de mêmes valeurs mais de signes opposés. Cela est satisfait lorsque l'espace des configurations du système perturbé coïncide avec l'espace des configurations du système de référence. Si la perturbation est trop importante, l'espace des configurations du système perturbé ne coïncidera plus avec celui du système de référence. Cela explique le fait que les variations d'énergie entre les configurations de référence et les configurations perturbées deviennent rapidement trop importantes pour une valeur de ξ trop grande.

La figure 3.2 montre que, dans une plage de ξ comprise entre 1.10^{-3} et 5.10^{-5} , la valeur de tension interfaciale est constante. En fait, le choix du paramètre de perturbation doit satisfaire à deux contraintes : il doit d'une part être suffisamment petit pour permettre un calcul approprié de la tension superficielle selon l'expression développée par Gloor et al.[80], et d'autre part être suffisamment grand afin d'avoir une statistique raisonnable pour le facteur de Boltzmann. Les études précédentes[69, 72, 80, 81, 82] ont montré qu'une valeur de ξ égale à 5.10^{-4} était appropriée pour le calcul de la tension superficielle par la méthode Test-Area. C'est également la valeur que nous avons choisie tout au long de ce travail.

Finalement nous disposons d'une large palette d'expressions opérationnelles pour le calcul des tensions superficielles qui sont supposées donner des résultats cohérents entre elles. Cependant, la comparaison entre les différentes méthodes devra être réalisée de manière systématique pour fournir des valeurs de tension superficielle fiables car chacune des expressions opérationnelles est soumise à des paramètres empiriques qui peuvent influencer la convergence du calcul.

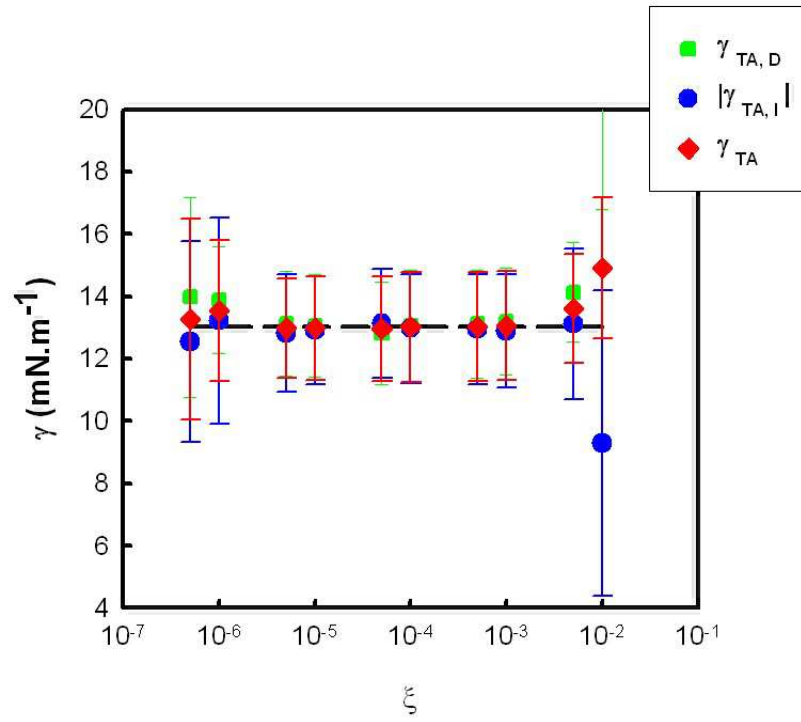


FIGURE 3.2 – Tensions superficielles obtenues par la méthode TA dans le sens direct ($\gamma_{TA,D}$), indirect ($|\gamma_{TA,I}|$), et moyenne des deux (γ_{TA}) sur une interface liquide-vapeur de *n*-pentane à $T = 300$ K en fonction de ξ . La ligne en pointillés correspond à γ calculé pour $\xi = 5.10^{-4}$.

Chapitre 4

Impact des effets de taille sur la tension superficielle

4.1 Problématique

DE nombreux facteurs peuvent influencer le résultat du calcul de tension superficielle par simulation moléculaire : les effets de taille[71, 72] dus au nombre de centres de force du système et à la taille de l'interface (et plus généralement aux dimensions de boîte), les conditions périodiques[71, 72, 83], la portée des interactions[65, 73, 84, 85], la troncature du potentiel et de la force, les définitions utilisées (mécanique ou thermodynamique) pour le calcul de la tension superficielle et de ses corrections à longue distance. Avant de commencer le calcul de la tension interfaciale sur des systèmes gouvernés par différents types d'interactions (van der Waals, électrostatique), il paraît donc indispensable de mener une étude sur ces effets de taille et sur l'influence du potentiel utilisé (potentiel avec ou sans correction à longue distance, potentiel spline) afin de valider nos dimensions de boîte et le choix de nos modèles, le but étant de savoir si la forme du potentiel joue un rôle sur les effets de taille. Au cours de ce chapitre, nous allons étudier les variations de tension interfaciale d'un système de méthane à $T = 120$ K avec différents paramètres : aire de l'interface, longueur L_z de la boîte de simulation, potentiel utilisé, valeur du rayon de coupure.

4.2 Méthodologie

La molécule de méthane est modélisée en utilisant une description de type atome unifié avec les paramètres proposés par Möller[86]. Les molécules interagissent via un potentiel de type Lennard-Jones.

$$u_{\text{LJ}} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.1)$$

où r_{ij} est la distance entre les molécules i et j . Les paramètres Lennard-Jones σ_{ij} et ϵ_{ij}/k_B valent respectivement 3,7327 Å et 149,92 K. k_B est la constante de Boltzmann. Les simulations sont effectuées en utilisant trois types de potentiel Lennard-Jones. Le premier est le plus communément utilisé en simulation moléculaire. Il consiste à tronquer le potentiel au niveau du rayon de coupure (r_c). On le dénommera par l'acronyme U_T au cours de ce manuscrit.

$$U_T = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u_T(r_{ij}) \quad (4.2)$$

où $u_T(r_{ij})$ est défini par :

$$u_T(r_{ij}) = \begin{cases} u_{\text{LJ}}(r_{ij}) & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (4.3)$$

Le second type de potentiel utilisé est dénommé U_{TLRC} . Il est composé du potentiel tronqué U_T et d'un terme prenant en compte les corrections à longue distance U_{LRC} de l'énergie.

$$U_{\text{TLRC}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u_T(r_{ij}) + U_{\text{LRC}} \quad (4.4)$$

Dans la troisième approche, le potentiel utilisé, noté U_{SP} , pour potentiel spline, correspond au potentiel tronqué standard modifié par l'addition d'une fonction polynomiale définie selon l'équation 4.6.

$$U_{\text{SP}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u_{\text{SP}}(r_{ij}) \quad (4.5)$$

avec

$$u_{\text{SP}}(r_{ij}) = \begin{cases} u_{\text{LJ}}(r_{ij}) - u_{\text{LJ}}(r_s) + a & r_{ij} < r_s \\ -\frac{b}{3}(r_{ij} - r_c)^3 - \frac{c}{4}(r_{ij} - r_c)^4 & r_s \leq r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (4.6)$$

où les paramètres a , b et c sont calculés à l'aide des dérivées première et seconde de U_{SP} . Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$c = + \frac{\frac{\partial^2 u_{\text{LJ}}}{\partial r_{ij}^2}(r_s)}{(r_s - r_c)^2} - 2 \frac{\frac{\partial u_{\text{LJ}}}{\partial r_{ij}}(r_c)}{(r_s - r_c)^3} \quad (4.7)$$

$$b = - \frac{\frac{\partial^2 u_{\text{LJ}}}{\partial r_{ij}^2}(r_s)}{(r_s - r_c)} + 3 \frac{\frac{\partial u_{\text{LJ}}}{\partial r_{ij}}(r_s)}{(r_s - r_c)^2} \quad (4.8)$$

$$a = -\frac{b}{3}(r_s - r_c)^3 - \frac{c}{4}(r_s - r_c)^4 \quad (4.9)$$

Le potentiel doit être continu en r_s (rayon de spline) et en r_c . Pour comparer les résultats avec des simulations Monte Carlo précédentes portant sur des fluides Lennard-Jones[65, 71, 72, 87], le rayon de coupure et le rayon de spline sont choisis de la façon suivante : $r_c = 9,3 \text{ \AA} = 2,5\sigma$ and $r_s = 8,3 \text{ \AA} = 2,2\sigma$. La figure 4.1 montre l'allure de ce potentiel continu en r_c . Le terme de correction de l'énergie U_{LRC} est recalculé après chaque mouvement Monte Carlo (voir paragraphe 2.4.2).

Les boîtes de simulation sont des parallélépipèdes rectangles de dimensions $L_x L_y L_z$ ($L_x = L_y$) contenant N molécules de méthane. Les conditions périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace. Les simulations Monte Carlo sont effectuées dans l'ensemble NVT. Toutes les simulations sont organisées en cycles, chaque cycle consistant en N translations

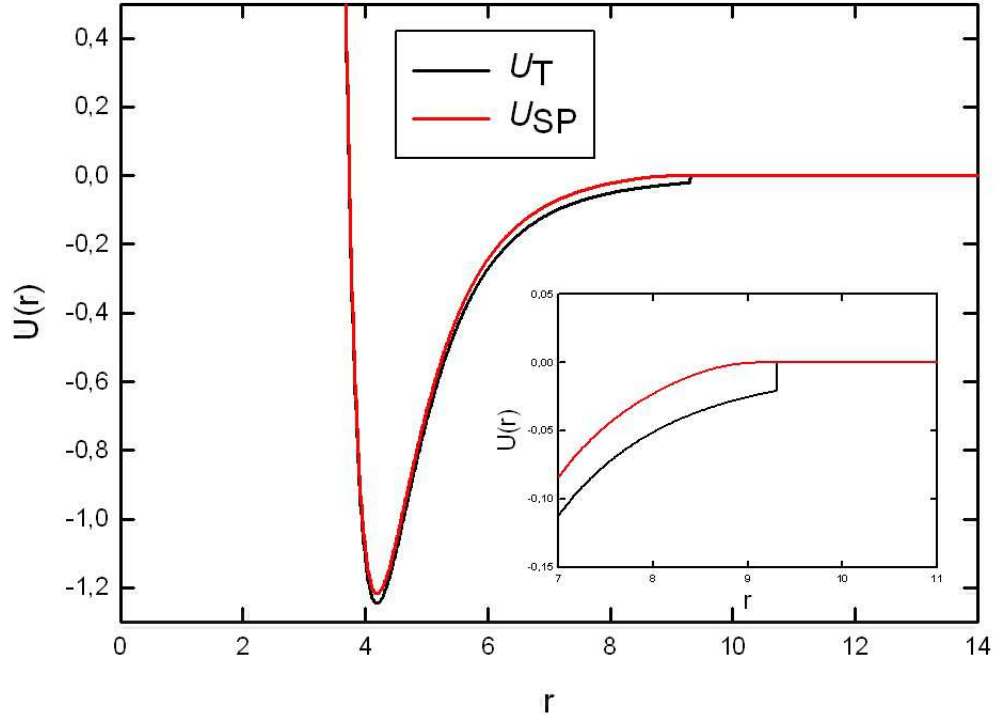


FIGURE 4.1 – Comparaison des potentiel U_T et U_{SP} . Le rayon de coupure et le rayon de potentiel spline sont respectivement de $9,3 \text{ \AA}$ et $8,3 \text{ \AA}$.

de molécules de méthane. La configuration initiale est construite en plaçant N molécules sur les noeuds d'un réseau cubique faces centrées inclus dans la boîte de simulation. Le nombre de molécules N et le volume initial sont choisis de façon à obtenir une phase liquide. Les noeuds du réseau sur lesquels seront placées les molécules lors de la création du système sont choisis aléatoirement. Les simulations Monte Carlo sont tout d'abord effectuées sur ce bulk monophasique dans l'ensemble NpT. La boîte résultant de cette simulation est ensuite étirée selon l'axe z , créant ainsi deux boîtes vides de part et d'autre de la phase liquide. Enfin, deux simulations sont effectuées successivement pour l'équilibration et la phase de production. Chacune de ces simulations dure 200000 cycles.

Les propriétés thermodynamiques sont calculées tous les 10 cycles, permettant ainsi de générer 20000 configurations. Les erreurs statistiques sur les propriétés calculées sont estimées en faisant une moyenne par bloc à partir

de 4 super blocs de 5000 configurations chacun.

On rappelle que les simulations Monte Carlo sont effectuées à $T = 120$ K, ce qui correspond à une température réduite $k_B T/\epsilon$ égale à 0,8, avec des aires interfaciales allant de $20 \times 20 \text{ \AA}^2$ à $46 \times 46 \text{ \AA}^2$ pour une valeur de L_z fixée à 242 \AA . Inversement, on effectuera des simulations à surface fixe ($46 \times 46 \text{ \AA}^2$) mais avec des valeurs de L_z allant de 157 \AA à 242 \AA . Toutes les dimensions de boîtes sont données dans le tableau 4.1.

TABLE 4.1 – Nombre de molécules de méthane et dimensions des boîtes pour chaque système. Les aires interfaciales et dimension L_z des boîtes sont données en Angström et en unités réduites de σ . La température est fixée à 120 K.

L_z constant ($L_z = 242 \text{ \AA} = 64,8\sigma$)			$A = L_x L_y$ constant ($L_x = L_y = 46 \text{ \AA} = 12,3\sigma$)		
$L_x (\text{\AA})$	$L_x (\sigma)$	N	$L_z (\text{\AA})$	$L_z (\sigma)$	N
20,0	5,4	250	157,7	42,2	250
23,0	6,2	375	161,5	43,3	375
25,0	6,7	500	165,3	44,3	500
27,0	7,2	625	169,2	45,3	625
29,0	7,8	750	173,0	46,3	750
30,0	8,0	875	176,8	47,4	875
32,0	8,6	1000	180,6	48,4	1000
36,5	9,8	1500	196,0	52,5	1500
40,0	10,7	2000	211,3	56,6	2000
43,5	11,7	2500	226,6	60,7	2500
46,0	12,3	3000	242,0	64,8	3000

4.3 Oscillations de la tension superficielle

4.3.1 Dépendance de γ avec L_x et L_z

Les figures 4.2a, 4.2b et 4.2c montrent la valeur totale de la tension interfaciale calculée à partir des méthodes KB, IK et TA en fonction de la

dimension L_x pour les potentiels U_{TLRC} et U_T .

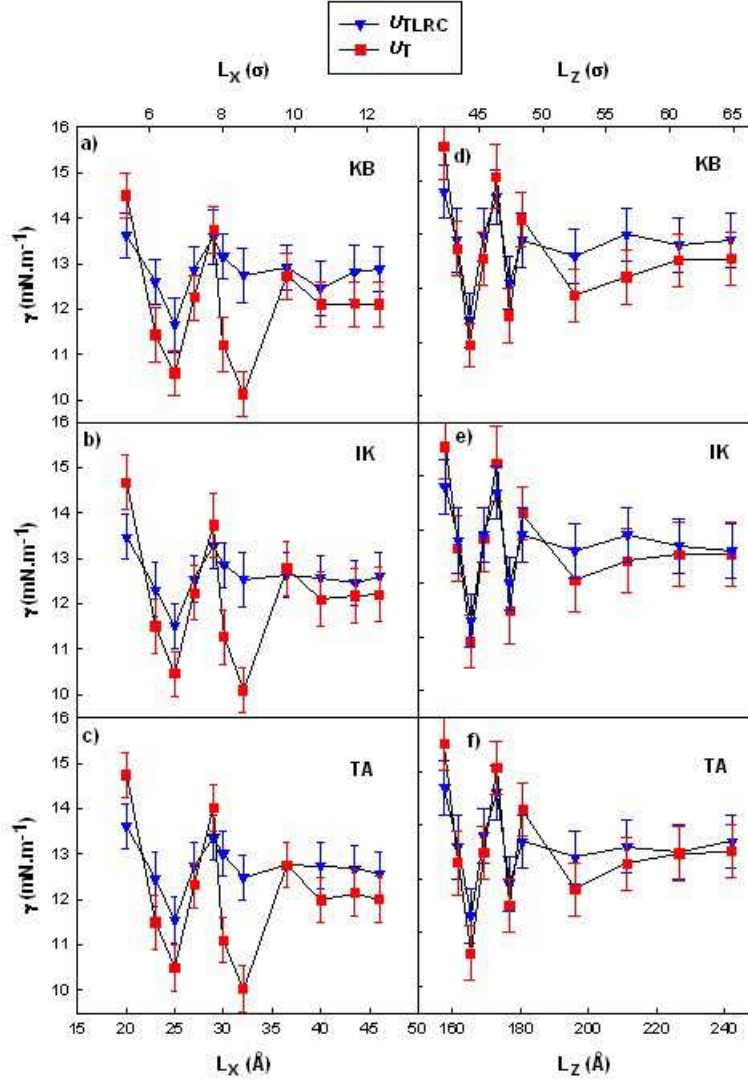


FIGURE 4.2 – Valeurs de tension superficielle (partie intrinsèque + corrections à longue distance) calculées par simulation MC en fonction des dimensions L_x et L_z de la boîte, en utilisant les potentiels U_T et U_{LRC} . L'axe des abscisses est annoté en Angström sur la partie inférieure de la figure, et en σ sur la partie supérieure. La tension superficielle est calculée selon les voies mécanique (méthodes KB et IK) et thermodynamique (méthode TA).

Afin de faciliter la comparaison avec de précédentes études, la dimension L_x est donnée à la fois en unités réduites de σ (axe x supérieur) et égale-

ment en Angström (axe x inférieur). Ces figures soutiennent l'idée que la tension interfaciale est dépendante de l'aire de l'interface et a un comportement oscillatoire selon l'évolution de la taille de celle-ci. La période de ces oscillations est légèrement plus faible que 2σ dans tous les cas. Cette valeur est légèrement plus élevée que celle décrite dans les travaux de Orea *et al* [71] et d'Errington et Kofke [72]. Il est intéressant de noter que lorsque les contributions LRC sont considérées dans l'algorithme de Metropolis, le comportement oscillatoire de la tension interfaciale est atténué. La convergence de γ est alors obtenue pour de plus faibles dimensions d'interface. Lors de l'utilisation d'un potentiel U_{TLRC} , γ devient constant lorsque $L_x = 9\sigma$, alors que pour un potentiel U_{T} on n'obtient pas la convergence de γ avant $L_x = 11\sigma$. De plus, le nombre et l'amplitude des oscillations sont moins importantes avec le potentiel U_{TLRC} , qui semble être en mesure d'éviter une oscillation par rapport à U_{T} . On constate que la différence entre les plus faibles et les plus larges valeurs de γ au cours des oscillations peuvent représenter plus de 30% de γ avec un potentiel tronqué. Cette valeur chute à 8% quand les simulations sont effectuées avec U_{TLRC} .

Dans le but d'éviter ces comportements oscillatoires de la tension interfaciale avec L_x , les boîtes de simulation doivent être construites de telle sorte que l'interface ait une surface supérieure ou égale à $9 \times 9 \sigma^2$. L'atténuation des oscillations avec U_{TLRC} est observée à la fois pour les définitions mécanique et thermodynamique de γ . Elle semble donc indépendante de la méthode de calcul utilisée.

Les parties d, e et f de la figure 4.2 montrent la dépendance de la tension superficielle avec la dimension L_z . L'aire de l'interface est fixée à $12,3 \times 12,3 \sigma^2$ de façon à éviter des effets de taille qui seraient dus à une aire d'interface trop faible. Les résultats tendent à montrer que l'ajout d'un terme de correction à longue distance dans le calcul de l'énergie configurationnelle n'atténue pas les deux premières oscillations de γ mais annule l'apparition d'une troisième oscillation. Encore une fois, la convergence de γ avec L_z est atteinte plus rapidement avec U_{TLRC} qu'avec U_{T} . La dépendance de γ avec L_z est observée

quelle que soit la méthode utilisée pour le calcul de la tension superficielle (KB, IK et TA). Une valeur de L_z d'au moins 50σ devrait être utilisée pour une simulation utilisant un potentiel U_{TLRC} pour ne plus observer de dépendance vis-à-vis de L_z . Cela correspond à un rapport (L_z/L_x) légèrement supérieur à 5. Tous ces résultats montrent que, pour éliminer les effets de taille de nos systèmes hétérogènes avec la présence explicite de l'interface, il convient d'utiliser les dimensions suivantes si l'on choisit un potentiel de type U_{TLRC} :

- $L_x=L_y=9\sigma$
- $L_z = 50\sigma$

alors qu'un potentiel de type U_{T} nécessitera au minimum les dimensions suivantes :

- $L_x=L_y=11\sigma$
- $L_z = 60\sigma$

Ces dimensions de système sont en accord avec celles recommandées dans la littérature[65]. Les résultats montrent que la méthodologie consistant à incorporer le terme de correction à longue distance de l'énergie au cours de la simulation permet de réduire les effets de taille sur les valeurs de tension interfaciale. Par conséquent, cette méthodologie permet l'utilisation de plus faibles dimensions de système, et donc un nombre de molécules plus réduit. Cet aspect fut constaté auparavant par Guo et Lu[68] en 1997, bien qu'ils n'aient pas démontré que l'incorporation des LRC dans l'algorithme de Metropolis réduisait l'impact des effets de taille sur la tension superficielle.

Dans l'objectif d'analyser l'impact de la taille des systèmes sur les différentes contributions de la tension superficielle, nous avons décomposé cette dernière en deux parties : une partie intrinsèque (γ_I) et une partie due aux LRC (γ_{LRC}). Ces deux contributions sont représentées sur la figure 4.3 en fonction de l'aire de l'interface et pour chaque méthode utilisée (KB, IK et TA).

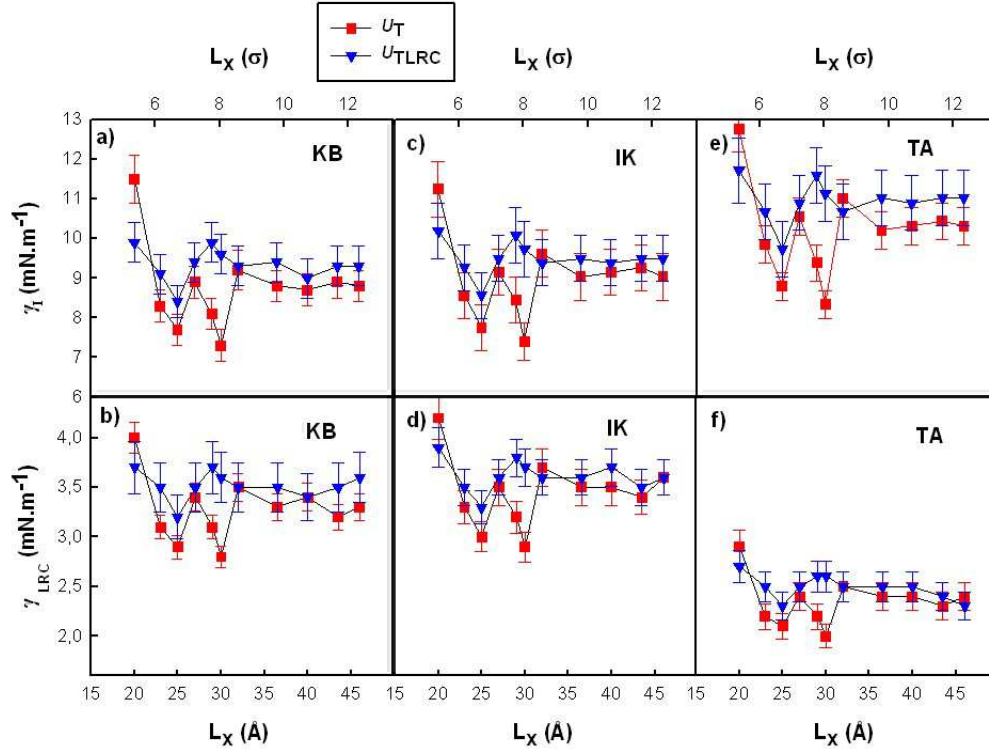


FIGURE 4.3 – Contributions intrinsèque et à longue distance de la tension superficielle en fonction de l'aire interfaciale calculées à l'aide des méthodes KB, IK et TA à partir de simulations MC utilisant les potentiels U_T et U_{TLRC} .

4.3.2 Dépendance des γ_I et γ_{LRC} avec L_x et L_z

Le rayon de coupure est fixé à $9,3 \text{ \AA}$ soit $2,5\sigma$. Avec cette valeur de rayon de coupure, les contributions LRC de la tension superficielle représentent 30% de la valeur totale pour les définitions KB et IK, et 20% pour la définition TA. Cela met en évidence l'importance du calcul de ces termes de correction à longue distance et le besoin d'utiliser le terme approprié à la définition utilisée pour la tension superficielle.

La figure 4.3 permet d'observer que le comportement oscillatoire affecte à la fois la partie intrinsèque et la partie LRC de la tension superficielle. On constate également que les extrema sont situés sur les mêmes points le long de l'oscillation pour les contributions intrinsèque et LRC.

Cela valide les premières conclusions : l'utilisation des LRC dans le calcul de l'énergie durant la simulation Monte Carlo atténue les oscillations de γ d'une part pour la partie intrinsèque, mais aussi pour la partie LRC. Le même constat est effectué concernant la dépendance des différentes contributions de la tension interfaciale avec la dimension L_z .

4.3.3 Anisotropie du tenseur de pression et troncature du potentiel

Les profils des composantes de la pression sont calculés à partir de la définition IK. D'après les figures 4.4a et 4.4b, aucun changement significatif n'est observé lorsque l'aire de l'interface augmente de $9,8 \sigma^2$ à $12,3 \sigma^2$. Cependant, ces figures révèlent que l'intégrale de $p_N - p_T$ n'est pas parfaitement plate dans la phase liquide pour les contributions intrinsèque et LRC de la tension superficielle. Cela signifie que la phase liquide contribue à la tension superficielle du système.

Différents travaux[71, 83, 88, 89] ont souligné le comportement oscillatoire de γ avec l'aire interfaciale lors de l'utilisation de petites interfaces et de conditions périodiques. Ces deux facteurs induisent une tension artificielle dans la phase liquide. Ces auteurs ont récemment montré que l'anisotropie du tenseur de pression apparaît même dans des systèmes bulk[83] dans le cas de boîtes de simulation non-cubiques. Le calcul de l'anisotropie de la pression dans un système hétérogène doit être réalisé en utilisant une définition locale des composantes de la pression. Le degré d'anisotropie $\Delta\gamma$ peut être calculé via le profil de tension interfaciale $\gamma(z)$ dans la phase liquide. $\Delta\gamma$ est exprimé comme la différence $\gamma(z_2) - \gamma(z_1)$ où z_1 et z_2 sont les deux positions limites sur l'axe z définissant la phase liquide. L'équilibre mécanique du système au sein d'une phase liquide laisse supposer que $p_{xx} = p_{yy} = p_{zz} = p$ et donc que $\Delta\gamma$ devrait être égal à zéro.

La figure 4.5a montre que le degré d'anisotropie $\Delta\gamma$ diminue de 2 à 0,6 mN.m⁻¹ quand l'aire de l'interface passe de $5,4 \times 5,4 \sigma^2$ à $12,3 \times 12,3 \sigma^2$. Cela correspond à une chute de $\Delta\gamma$ de $0,13$ à $0,040 \sigma^2/\epsilon$ en unités réduites. Cette

valeur de degré d'anisotropie est légèrement plus faible que celle calculée par Gonzalez-Melchor *et al* [83] à partir de fluides Lennard-Jones dans des boîtes de simulation non-cubiques. Ces auteurs ont déterminé une valeur proche de $0,5 \sigma^2/\epsilon$ pour des aires d'interface légèrement supérieures à $5,5 \times 5,5 \sigma^2$. Cela correspond à une valeur de $7,5 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le méthane à $T = 120 \text{ K}$, soit une valeur proche de la valeur intrinsèque de la tension interfaciale du méthane. D'autre part, ce travail montre que le terme $\Delta\gamma$ calculé à partir de l'intégrale du profil $p_N - p_T$ est plus proche de la valeur de la contribution LRC de γ . La façon de calculer cette propriété peut en partie expliquer la différence d'amplitude. On peut aussi observer sur la figure 4.5b que l'augmentation de la dimension L_z a davantage d'impact sur la diminution de l'anisotropie du tenseur de pression que l'augmentation de L_x .

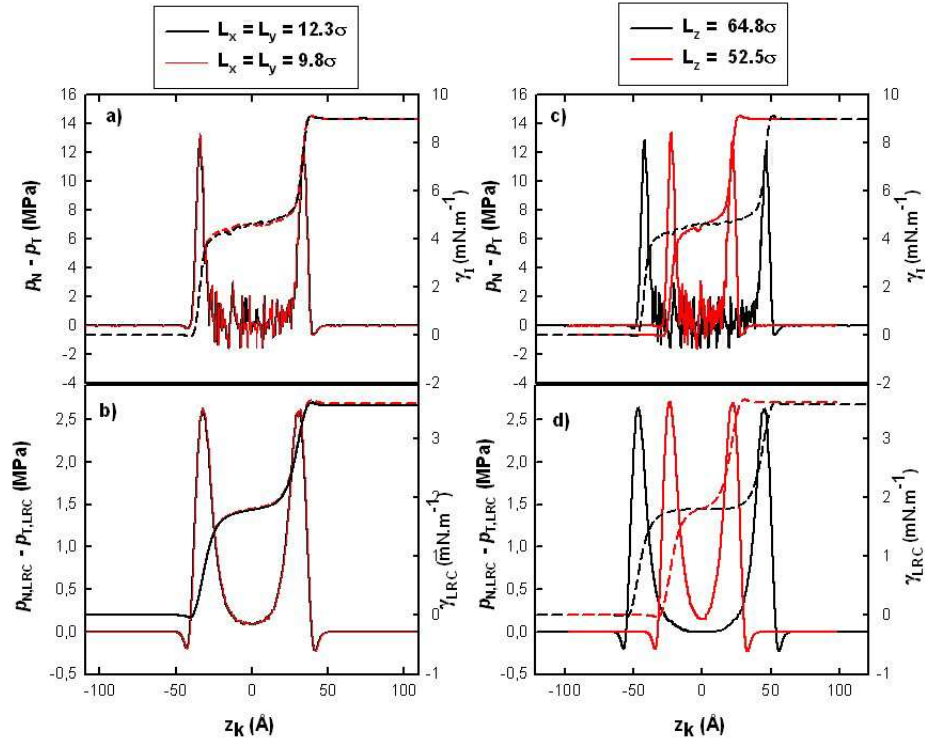


FIGURE 4.4 – Profils de pression $p_N - p_T$ obtenus pour (a) deux aires interfaciales différentes et (b) deux dimensions L_z ; profils de pression $p_{N,LRC} - p_{T,LRC}$ obtenus pour (c) deux aires interfaciales et (d) deux dimensions L_z .

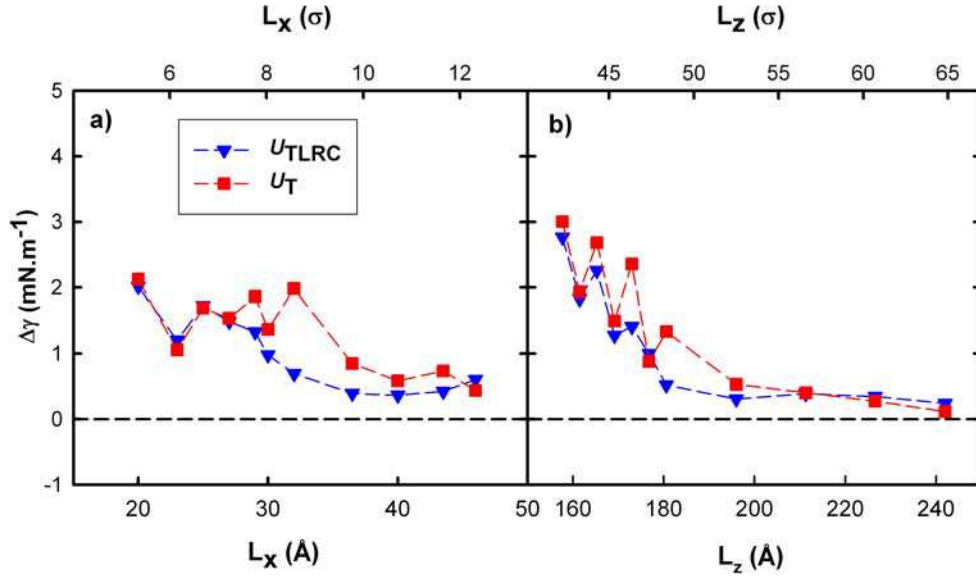


FIGURE 4.5 – Degré d'anisotropie $\Delta\gamma$ en fonction de (a) L_x et (b) L_z pour les potentiels U_{T} (symboles carrés) et U_{TLRC} (symboles triangulaires).

Cela s'accorde avec l'observation faite pour les profils de $p_{\text{N}} - p_{\text{T}}$ sur les figures 4.4a et 4.4c. En effet, l'anisotropie du tenseur de pression est réduite d'un facteur 30 quand la dimension L_z passe de 42σ à 65σ . Cela se traduit par l'allure de l'intégrale du profil de tension interfaciale qui a davantage tendance à former un plateau dans les phases bulk.

$\Delta\gamma$ est proche de $0,1 \text{ mN.m}^{-1}$ pour les plus grandes valeurs de L_z . A partir des différentes courbes de la figure 4.5, il semble possible d'établir une relation entre l'anisotropie du tenseur de pression et les effets de taille sur la tension superficielle. La capacité du potentiel U_{TLRC} à réduire les effets oscillatoires résulte d'une légère diminution du degré d'anisotropie. De plus, il semble surprenant d'un premier abord que la tension superficielle calculée à partir de l'approche TA montre également un comportement oscillatoire selon les dimensions de l'interface car cette méthode utilise l'énergie configurationnelle pour le calcul de γ . Toutefois, dans le formalisme de perturbation, les composantes de la pression peuvent être calculées à partir des compressions et expansions[90]. L'expression opérationnelle qui en résulte montre que la pression peut être directement reliée aux changements dans l'énergie confi-

gurationnelle due au processus de perturbation. Cela explique pourquoi les effets de taille sur la tension interfaciale sont aussi reproduits en utilisant l'approche TA.

Revenons au degré d'anisotropie du tenseur de pression. Le profil de $p_N - p_T$ et son intégrale sont montrés en figure 4.4, les contributions intrinsèques et LRC apparaissant séparément. Les parties a et b de la figure montrent ces profils pour deux valeurs de L_x ($9,8\sigma$ et $12,3\sigma$), L_z étant constant ($52,5\sigma$). Les mêmes types de profil sont présentés en c et d avec cette fois deux valeurs de L_z ($52,5\sigma$ et $64,8\sigma$) pour L_x fixé à $12,3\sigma$.

Il est intéressant de constater que, lorsque la dimension L_z augmente à $64,8\sigma$, les intégrales des profils de $p_N - p_T$ des contributions intrinsèque et LRC de la tension interfaciale (figures 4.4c et 4.4d) sont de plus en plus constantes au niveau de la phase liquide. Une phase liquide plus développée contribue donc moins à la tension interfaciale.

4.3.4 Anisotropie et potentiel spline

Les figures 4.6a et 4.6b montrent les variations de la tension superficielle en fonction de L_x et L_z pour les trois définitions choisies (IK, TA et KB) quand les simulations sont menées en utilisant un potentiel modifié par l'ajout d'une fonction polynomiale.

Les valeurs de tension interfaciale correspondant à ces figures sont données dans le tableau 4.2.

Les figures 4.6a et 4.6b, ainsi que le tableau 4.2 démontrent que les différentes définitions (IK, KB et TA) donnent les mêmes valeurs de tension superficielle alors que les simulations avec potentiel tronqué avaient abouti à de petites différences sur la valeur intrinsèque de la tension superficielle en fonction de la définition. Cela signifie que, lorsque le potentiel utilisé ne présente pas de discontinuité, les définitions utilisant l'énergie ou la dérivée de l'énergie sont équivalentes. La variation de tension superficielle selon l'aire

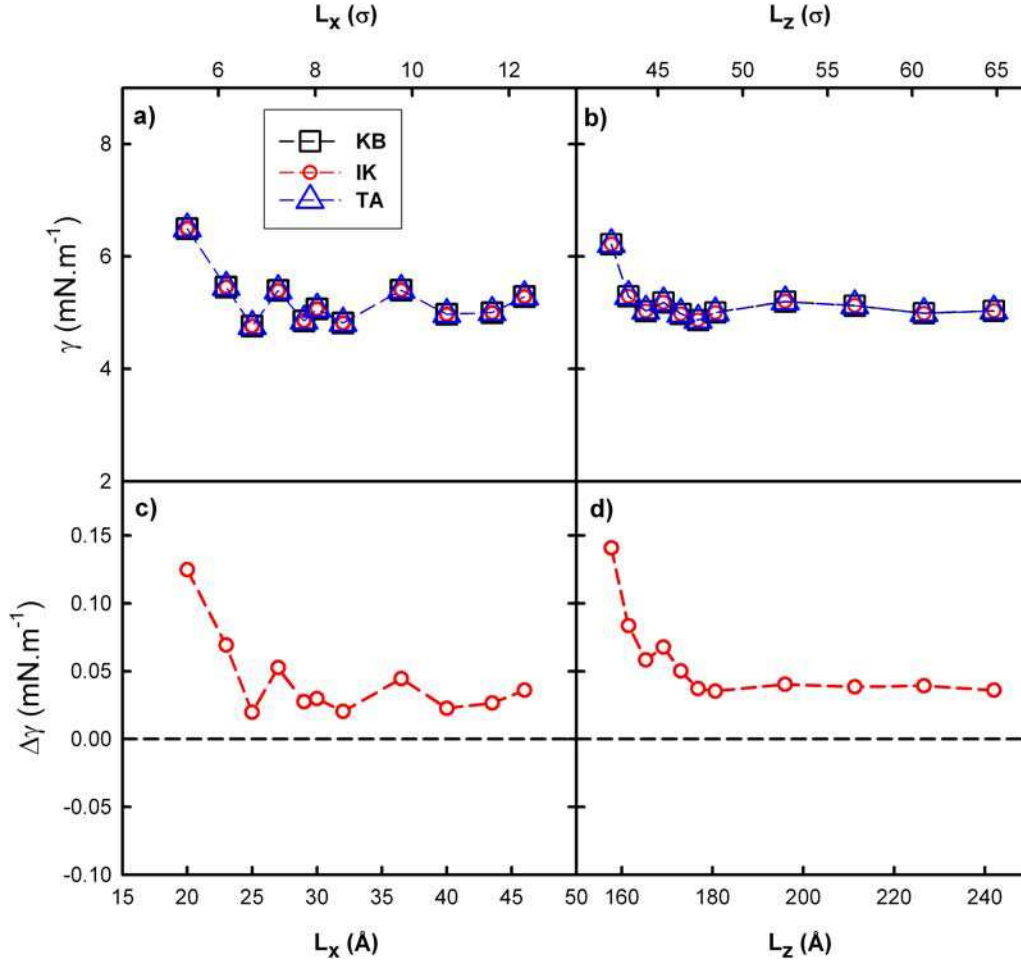


FIGURE 4.6 – Tension superficielle (mN.m^{-1}) calculée en fonction de (a) L_x et (b) L_z à l’aide des méthodes KB, IK et TA. Degré d’anisotropie $\Delta\gamma$ en fonction de (c) L_x et (d) L_z . Toutes les simulations ont été effectuées en utilisant un potentiel de type spline (U_{SP}). Les barres d’erreurs sont plus petites que la taille des symboles.

de l’interface observée sur la figure 4.6a ne peut pas être interprétée comme une oscillation. La tension superficielle devient constante dès lors que l’aire de l’interface atteint des dimensions d’au moins $6 \times 6 \sigma^2$. La même observation peut être effectuée sur la figure 4.6b pour la dépendance de la tension superficielle avec la dimension L_z . Les parties c et d de la figure 4.6 mettent en évidence une faible anisotropie du tenseur de pression en fonction des dimensions du système. Rappelons que le degré d’anisotropie représente 20% de la partie intrinsèque de la tension superficielle pour la plus petite aire d’interface avec un potentiel tronqué. L’utilisation du potentiel spline réduit

TABLE 4.2 – Valeurs de tension superficielle (mN.m^{-1}) calculées par simulation Monte Carlo en utilisant les méthodes KB, IK et TA et un potentiel de type Lennard-Jones modifié par une fonction polynomiale (*spline*). La tension superficielle est donnée pour différentes aires d’interface et dimensions L_z . La valeur en indice donne la précision sur les dernières décimales, c’est-à-dire que 5,3₁ signifie $5,3 \pm 0,1$.

L_z constant				$A = L_x L_y$ constant			
$L_x = L_y$ (Å)	γ_{KB}	γ_{IK}	γ_{TA}	L_z (Å)	γ_{KB}	γ_{IK}	γ_{TA}
20,0	6,5 ₁	6,5 ₁	6,5 ₁	157,7	6,2 ₁	6,2 ₁	6,2 ₁
23,0	5,5 ₁	5,5 ₁	5,4 ₁	161,5	5,3 ₁	5,3 ₁	5,3 ₁
25,0	4,8 ₁	4,8 ₁	4,8 ₁	165,3	5,0 ₁	5,0 ₁	5,0 ₁
27,0	5,4 ₁	5,4 ₁	5,4 ₁	169,2	5,2 ₁	5,2 ₁	5,2 ₁
29,0	4,8 ₁	4,8 ₁	4,8 ₁	173,0	5,0 ₁	5,0 ₁	5,0 ₁
30,0	5,1 ₁	5,1 ₁	5,1 ₁	176,8	4,9 ₁	4,9 ₁	4,9 ₁
32,0	4,8 ₁	4,8 ₁	4,8 ₁	180,6	5,0 ₁	5,0 ₁	5,0 ₁
36,5	5,4 ₁	5,4 ₁	5,4 ₁	196,0	5,2 ₁	5,2 ₁	5,2 ₁
40,0	5,0 ₁	5,0 ₁	5,0 ₁	211,3	5,1 ₁	5,1 ₁	5,1 ₁
43,5	5,0 ₁	5,0 ₁	5,0 ₁	226,6	5,0 ₁	5,0 ₁	5,0 ₁
46,0	5,3 ₁	5,3 ₁	5,3 ₁	242,0	5,0 ₁	5,0 ₁	5,0 ₁

le degré d’anisotropie à 1,5% de la partie intrinsèque avec la même aire interfaciale et à 0,5% pour la plus grande aire. Le fait qu’aucune oscillation de la tension ne soit observée avec ces dimensions de boîte et que le degré d’anisotropie soit très petit pour toutes les tailles de système soutient l’idée que les effets de taille sur la tension superficielle sont dus en grande partie à l’anisotropie du tenseur de pression. Néanmoins, l’origine de cette anisotropie ne peut pas être attribuée seulement aux faibles aires interfaciales combinées avec l’utilisation de conditions périodiques. En effet, cette étude montre que la troncature du potentiel joue un rôle majeur dans l’anisotropie des tenseurs de pression, plus particulièrement quand le rayon de coupure est relativement petit ($2,5\sigma$).

4.3.5 Dépendance de γ avec le rayon de coupure

Nous terminerons ce travail avec l'étude de la dépendance de la tension superficielle avec le rayon de coupure. Pour cela, nous utilisons une boîte de simulation aux dimensions importantes : $L_x=L_y= 50\times 50 \text{ \AA}^2$ ($13,4\times 13,4 \sigma^2$) et $L_z= 230 \text{ \AA}$ ($61,6\sigma$). Ces dimensions respectent les recommandations énoncées précédemment (voir paragraphe 4.3.1). Le rayon de coupure va varier de $9,3 \text{ \AA}$ à $22,4 \text{ \AA}$ ce qui équivaut à $2,5\sigma$ jusqu'à 6σ . La limite de 6σ peut être considérée comme suffisante pour approcher le potentiel "*full Lennard-Jones*"[65]. Deux types de simulations seront effectués : l'une avec le potentiel U_{TLRC} , et l'autre avec le potentiel U_{T} . Les valeurs calculées pour la tension superficielle totale et pour la contribution LRC en fonction de r_c et en fonction des méthodes IK, KB et TA sont reportées dans le tableau 4.3.

Des valeurs de tension superficielle calculées par d'autres auteurs[80, 84, 87] et avec différentes méthodologies sont également données à titre de comparaison. Toutes ces valeurs s'accordent avec les résultats obtenus dans ce travail.

L'évolution des différentes contributions de la tension interfaciale en fonction de la valeur du rayon de coupure est présentée sur la figure 4.7.

Comme attendu[91], la partie intrinsèque de la tension interfaciale augmente avec le rayon de coupure, alors que la contribution LRC diminue au fur et à mesure que le rayon de coupure augmente. Les parties a et b de la figure 4.7 montrent que la décroissance de la contribution LRC avec l'augmentation de r_c est linéaire pour les deux types de potentiels. Concernant la partie intrinsèque, son augmentation avec r_c est plus régulière dans le cas où le potentiel utilisé est U_{TLRC} . Pour le potentiel U_{T} , on remarque que l'augmentation de la partie intrinsèque de la tension interfaciale a tendance à suivre un régime oscillatoire. Cela explique le léger comportement oscillatoire de la tension superficielle totale avec le rayon de coupure quand U_{T} est utilisé. On notera que la tension superficielle totale obtenue via le potentiel U_{TLRC}

TABLE 4.3 – Valeurs de tensions superficielles (mN.m^{-1}) calculées à partir de simulations Monte Carlo réalisées dans l’ensemble statistique NVT en utilisant différentes valeurs de rayon de coupure (r_c). Les potentiels U_{TLRC} et U_{T} ont été utilisés. Les dimensions de la boîte sont $L_x=L_y=50$ Å et $L_z=230$ Å. Les parties intrinsèque et corrigée de la tension interfaciale ont été calculées en utilisant les définitions KB, IK et TA. Les deux dernières colonnes correspondent à des valeurs de tension superficielle calculées par différentes méthodologies et définitions comme indiqué dans la légende. La valeur en indice donne la précision sur les dernières décimales, c’est-à-dire que $12,5_5$ signifie $12,5 \pm 0,5$.

r_c (Å)	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		$\gamma[84]$	γ
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ		
U_{TLRC}								
9,3	3,5 ₁	12,7 ₆	3,5 ₁	12,5 ₅	2,4 ₁	12,4 ₄	13,4 ₃	13,4 ₃ [87]
11,2	3,2 ₁	12,4 ₆	3,2 ₁	12,4 ₅	2,2 ₁	12,2 ₅	13,2 ₃	
13,1	2,8 ₁	13,2 ₅	2,8 ₁	13,0 ₄	1,9 ₁	12,9 ₆	13,1 ₄	
14,9	2,4 ₁	13,0 ₆	2,3 ₁	12,8 ₅	1,7 ₁	12,6 ₅		13,5 ₃ [87]
16,8	1,9 ₁	12,3 ₄	1,9 ₁	12,0 ₆	1,3 ₁	12,0 ₄		
18,7	1,5 ₁	12,7 ₅	1,5 ₁	12,6 ₅	1,0 ₁	12,4 ₅		
20,5	1,1 ₁	12,8 ₆	1,0 ₁	12,6 ₅	0,8 ₁	12,5 ₅		12,7 ₁ [65]-12,9 ₂ [80]
22,4	0,7 ₁	12,8 ₅	0,6 ₁	12,7 ₄	0,4 ₁	12,6 ₅		
U_{T}								
9,3	3,2 ₁	13,2 ₆	3,1 ₁	13,1 ₅	2,5 ₁	13,3 ₆		
11,2	3,2 ₁	12,0 ₄	3,2 ₁	11,9 ₅	2,2 ₁	11,8 ₄		
13,1	2,5 ₁	13,8 ₅	2,4 ₁	13,4 ₆	1,8 ₁	13,6 ₅		
14,9	2,1 ₁	11,7 ₄	2,0 ₁	11,3 ₅	1,7 ₁	11,6 ₅		
16,8	1,7 ₁	12,5 ₅	1,6 ₁	12,0 ₄	1,3 ₁	12,4 ₆		
18,7	1,2 ₁	11,5 ₄	1,1 ₁	11,1 ₅	1,0 ₁	11,6 ₄		
20,5	0,9 ₁	13,0 ₅	0,7 ₁	12,7 ₆	0,6 ₁	12,8 ₅		
22,4	0,5 ₁	12,0 ₅	0,3 ₁	11,6 ₆	0,3 ₁	11,9 ₅		

devient indépendante de la valeur de rayon de coupure choisie quelle que soit la définition de tension interfaciale. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Errington[87], et ce, même si celui-ci a utilisé une stratégie différente pour corriger l’énergie configurationnelle durant la simulation. En utilisant la partie LRC de l’énergie dans l’algorithme de Metropolis, il est possible de réduire les dimensions de boîte et le rayon de coupure tant que les corrections à longue distance sont correctement appliquées à la tension superficielle à la

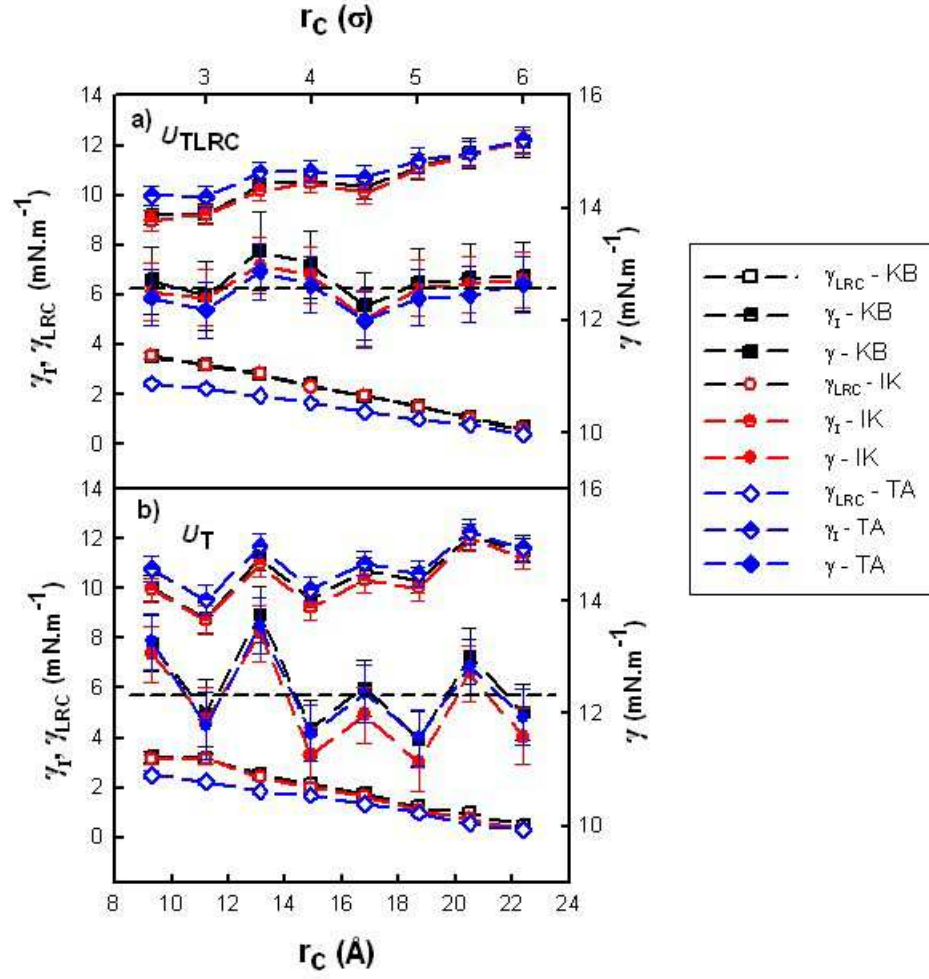


FIGURE 4.7 – Contributions intrinsèque (γ_I) et LRC (γ_{LRC}) de la tension superficielle (axe des ordonnées de gauche), et tension interfaciale totale (γ) (axe des ordonnées de droite) en fonction de la valeur du rayon de coupure calculées avec les potentiels (a) U_{LRC} et (b) U_T . Les barres d'erreurs de la contribution LRC sont plus petites que la taille des symboles.

fin de la simulation. On remarquera aussi que les trois définitions utilisées pour la tension superficielle conduisent à des valeurs similaires, indiquant que les expressions des contributions LRC sont correctement prises en compte. La comparaison entre des simulations utilisant un potentiel U_{TLRC} ou un potentiel U_T est instructive : la dépendance au rayon de coupure de la tension interfaciale est plus marquée dans le cas du potentiel U_T .

4.4 Conclusion

Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons énoncé quelques points fondamentaux concernant le calcul de la tension superficielle d'un fluide Lennard-Jones à partir de simulations Monte Carlo. Il a été démontré par différents auteurs[71, 72, 88] que la tension superficielle est sujette à des oscillations selon la taille de l'interface considérée. Dans ces travaux, la tension superficielle était calculée à partir de l'expression du viriel en utilisant la définition de Kirkwood-Buff. Aucune correction à longue distance n'était appliquée au calcul de la tension superficielle.

Dans ce travail, la dépendance de la tension superficielle à la taille du système a été mise en évidence, et ce, quelle que soit l'approche utilisée pour le calcul de la tension superficielle (voies mécanique ou thermodynamique).

Nous avons démontré que les variations oscillatoires affectaient à la fois les parties intrinsèques et LRC de la tension interfaciale. Il a aussi été prouvé que l'utilisation de corrections à longue distance pour l'énergie dans l'algorithme de Metropolis permettait de réduire de manière significative le comportement oscillatoire de la tension interfaciale avec les dimensions de boîte.

Cette stratégie d'utiliser les contributions LRC de l'énergie au cours de la simulation autorise l'utilisation de plus petites dimensions d'interface. Nous avons également montré que la valeur de la dimension L_z avait un réel impact sur l'anisotropie du tenseur de pression. Nous avons établi une relation entre les effets de taille sur la tension superficielle et l'anisotropie du tenseur de pression quand les potentiels tronqués sont utilisés au cours d'une simulation Monte Carlo.

Pour étudier l'effet d'un potentiel tronqué sur les variations de la tension superficielle avec les dimensions de boîte, nous avons modifié le potentiel Lennard-Jones par l'ajout d'une fonction polynomiale de telle sorte que l'énergie et la force soient continues au rayon de coupure. Les variations de

la tension superficielle avec L_x et L_z ne montrent pas d'effet oscillatoire et le degré d'anisotropie du tenseur de pression est très faible pour toutes les tailles de système étudiées. Cela renforce l'idée que le comportement oscillatoire de la tension superficielle peut être relié à l'anisotropie du tenseur de pression. Toutefois, nous avons montré que l'origine de cette anisotropie ne peut pas être attribuée uniquement à l'utilisation simultanée de petites aires interfaciales et des conditions périodiques. Il a été établi dans ce travail que les effets de troncature peuvent jouer un rôle significatif dans l'anisotropie du tenseur de pression.

La dépendance de la tension superficielle au rayon de coupure a été étudiée pour deux types de potentiels. On peut en déduire que l'ajout de terme de correction à longue distance dans l'algorithme de Metropolis et l'usage d'expressions appropriées pour la contribution LRC pour les différentes définitions permet d'obtenir des valeurs de tension superficielle indépendantes du rayon de coupure. Lorsque les contributions LRC n'étaient pas prises en compte au cours de la simulation, nous avons vu apparaître des fluctuations plus marquées de la valeur de tension superficielle en fonction du rayon de coupure. Cette indépendance est vérifiée pour toutes les définitions utilisées.

Tension superficielle d’alcane linéaires et ramifiés

5.1 Introduction

LES alcanes linéaires et ramifiés, communément appelés n -paraffines et isoparaffines dans le langage pétrolier, sont largement représentés dans les gaz naturels, les produits pétroliers commerciaux et les pétroles brut. Ils sont donc également présents dans les réservoirs pétroliers. Par conséquent, il est indispensable d’arriver à caractériser ces produits et à déterminer leurs propriétés.

Le potentiel AUA-4 a été mis au point sur des alcanes linéaires[57]. Ce potentiel a montré une amélioration par rapport aux modèles déjà existant[92]. Cependant, il n’a pas été optimisé sur des valeurs de tension interfaciale. Il paraît donc intéressant de vérifier que ce modèle permet de reproduire la tension interfaciale des équilibres liquide-vapeur d’alcane linéaires (n -pentane, n -hexane, n -heptane et n -décane) et ramifiés (2,3-diméthylpentane et 2,4-diméthylpentane) à différentes températures. Un exemple de configuration de 2,4-diméthylpentane avec présence explicite de l’interface est montré en figure 5.1.

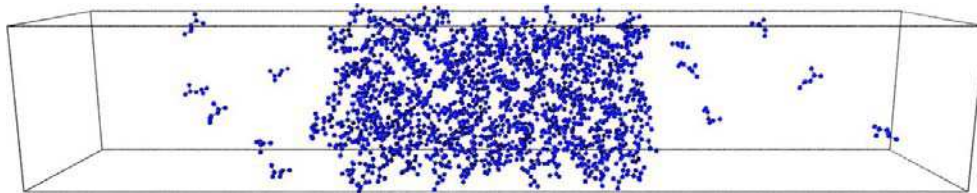


FIGURE 5.1 – Configuration de 2,4-diméthylpentane à $T = 420$ K.

5.2 Méthodologie

Les alcanes sont modélisés en utilisant les paramètres Lennard-Jones du tableau 5.1 ainsi que les paramètres donnés dans le tableau 5.2.

TABLE 5.1 – Paramètres énergétiques et géométriques des centres de force utilisés pour les alcanes linéaires et ramifiés.

	σ (Å)	ϵ/k (K)	δ (Å)
CH	3.363	50.98	0.646
CH_2	3.461	86.29	0.384
CH_3	3.607	120.15	0.216

Les boîtes de simulation sont des parallélépipèdes rectangles de dimensions $L_x L_y L_z$ ($L_x = L_y$) contenant N molécules. La géométrie des systèmes est donnée dans le tableau 5.3.

Les conditions périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace. Chaque cycle consiste en N déplacements aléatoires. Pour ces systèmes, les mouvements Monte Carlo sont de quatre types : translation du centre de masse d'une molécule, rotation d'une molécule autour de son centre de masse, recroissance interne d'une molécule par l'utilisation d'un biais configurationnel, et rotation de la molécule autour d'un pivot (ce mouvement n'étant effectué que dans le cas des alcanes ramifiés). Chaque mouvement est effectué avec une certaine probabilité, la fréquence dépendant de l'alcane considéré. Toutes les fréquences pour tous les systèmes étudiés au cours de ce travail

TABLE 5.2 – Masse molaire des centres de force, longueurs de liaison, paramètres de pliage et de torsion utilisés pour les alcanes linéaires et ramifiés.

Masse molaire (g/mol)	CH		13,03
	CH_2		14,03
	CH_3		15,03
distance C-C (Å)			1,535
Bending	$C - CH - C$	$\theta_0(deg)$	112
		$k_{bend}(K)$	72700
	$C - CH_2 - C$	$\theta_0(deg)$	114
		$k_{bend}(K)$	74900
Torsion	$C - CH_2 - CH_2 - C$	$a_0(K)$	1001,35
		$a_1(K)$	2129,52
		$a_2(K)$	-303,06
		$a_3(K)$	-3612,27
		$a_4(K)$	2226,71
		$a_5(K)$	1965,93
		$a_6(K)$	-4489,34
		$a_7(K)$	-1736,22
		$a_8(K)$	2817,37
		$a_0(K)$	373,05
		$a_1(K)$	919,04
		$a_2(K)$	268,15
		$a_3(K)$	-1737,21
		$a_4(K)$	0
		$a_5(K)$	0
		$a_6(K)$	0
		$a_7(K)$	0
		$a_8(K)$	0
	$C - CH - CH_2 - C$	$a_0(K)$	373,05
		$a_1(K)$	919,04
		$a_2(K)$	268,15
		$a_3(K)$	-1737,21
		$a_4(K)$	0
		$a_5(K)$	0
		$a_6(K)$	0
		$a_7(K)$	0
		$a_8(K)$	0

ont été données au chapitre 2 dans le tableau 2.1.

TABLE 5.3 – Nombre de molécules, dimensions de boîte et valeur du rayon de coupure pour les systèmes de *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane, *n*-décane, 2,3-diméthylpentane et 2,4-diméthylpentane.

Système	N	$L_x(\text{\AA})$	$L_y(\text{\AA})$	$L_z(\text{\AA})$	$r_c(\text{\AA})$
<i>n</i> -pentane	500	35,0	35,0	235,0	12,0
<i>n</i> -hexane	300	34,7	34,7	150,0	12,0
<i>n</i> -heptane	300	34,6	34,6	225,0	12,0
<i>n</i> -décane	250	34,6	34,6	250,0	12,0
2,3-diméthylpentane	300	35,5	35,5	200,0	12,0
2,4-diméthylpentane	300	33,1	33,1	200,0	12,0

La configuration initiale a été construite en plaçant N molécules sur les noeuds d'un réseau cubique à faces centrées. Le nombre N de molécules et le volume initial ont été choisis de manière à obtenir une phase liquide. Les noeuds choisis pour l'emplacement des molécules lors de la création du système ainsi que l'orientation des molécules sont déterminés aléatoirement. Les simulations Monte Carlo sont d'abord effectuées dans l'ensemble NpT sur cette phase liquide. Puis la boîte de simulation est étirée selon l'axe z , créant ainsi deux boîtes vides de part et d'autre de cette phase liquide. Par la suite, 200000 cycles Monte Carlo sont effectués en NVT pour l'équilibration. Enfin, il faut encore 200000 nouveaux cycles MC pour la phase de production.

Les propriétés thermodynamiques sont calculées tous les 10 cycles permettant ainsi le stockage de 20000 configurations. Les écarts-types sur les propriétés sont estimés en utilisant la méthode Jackknife[93]. L'une des spécificités de notre méthodologie MC est l'utilisation des corrections à longue distance de l'énergie dans le schéma de Metropolis. L'énergie LRC totale U_{LRC} est calculée après chaque mouvement et ajoutée à l'énergie totale du système à utiliser lors du schéma de Metropolis.

5.3 Effets de taille

Dans un premier temps, nous avons vérifié que nos systèmes moléculaires n'étaient pas sensibles aux effets de taille. Nous avons calculé la tension interfaciale du pentane à 300 K et 360 K avec un nombre de molécules de plus en plus important, de façon à faire augmenter les dimensions L_x et L_y de nos systèmes tout en laissant la dimension L_z (axe normal aux interfaces) inchangée. Les figures 5.2a et 5.2b montrent respectivement l'évolution de la tension superficielle en fonction de L_x et de L_z pour du pentane aux deux températures étudiées. Les parties hautes des figures donnent les tensions superficielles calculées à $T = 300$ K, alors que les parties basses donnent ces tensions pour $T = 360$ K. Les lignes en pointillés indiquent les valeurs expérimentales correspondantes[94].

Nous constatons que, dans la gamme de dimensions de boîte où nous nous situons, la tension superficielle calculée est très peu dépendante de l'aire de l'interface. En effet, une bonne prise en compte des corrections à longue distance dans le critère de Metropolis permet d'obtenir des valeurs de tension interfaciale cohérentes dans la gamme de taille de boîte étudiée. On peut aussi remarquer que l'on retrouve un bon accord entre toutes les méthodes de calcul de la tension superficielle. Même si ce travail a été réalisé précédemment sur un fluide Lennard-Jones, il nous a paru important d'étudier les effets de taille sur un système moléculaire gouverné par des interactions Lennard-Jones.

5.4 Masses volumiques coexistantes

Les masses volumiques coexistantes dans les phases bulk sont obtenues en ajustant l'équation suivante sur nos profils de masse volumique :

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_l + \rho_v) - \frac{1}{2}(\rho_l - \rho_v) \tanh\left(\frac{2(z - z_o)}{d}\right) \quad (5.1)$$

Dans l'équation (5.1), ρ_l et ρ_v sont les masses volumiques coexistantes

FIGURE 5.2 – Valeurs de tension interfaciale d’une interface liquide-vapeur de pentane à $T = 300$ K et $T = 360$ K calculées à l’aide des définitions TA, IK, KB et KBZ en fonction de (a) l’aire interfaciale et (b) la dimension L_z . Profils $p_N(z_k)-p_T(z_k)$ calculés à l’aide de la méthode IK pour (c) deux aires interfaciales différentes et (d) plusieurs dimensions L_z . Profils $p_{N,LRC}(z_k)-p_{T,LRC}(z_k)$ calculés à l’aide de la méthode IK pour (c) deux aires d’interface différentes et (d) plusieurs dimensions L_z . Dans les figures (c), (d), (e) et (f), l’intégrale des profils est graduée sur l’axe de droite.

des phases liquide et gaz, z_o est la position de l’interface de Gibbs et d est une mesure approximative de l’épaisseur de l’interface.

Les simulations moléculaires mises en oeuvre ne peuvent être réalisées à proximité du point critique car cela nécessiterait des boîtes de simulation aux dimensions extrêmement grandes, et par conséquent des temps de calcul excessifs. Pour accéder aux propriétés critiques[95] des systèmes étudiés (température critique T_c et masse volumique critique ρ_c), on est donc amené à effectuer des extrapolations, basées sur l’utilisation de lois d’échelle adaptées.

$$\frac{\rho_l + \rho_v}{2} = \rho_c + A(T - T_c) \quad (5.2)$$

et

$$\rho_l - \rho_v = B(T - T_c)^\beta \quad (5.3)$$

où l’exposant critique β est fixé à 0.325.

La figure 5.3 montre les masses volumiques coexistantes d’alcane linéaires calculées par simulation Monte Carlo en utilisant le potentiel AUA-4. La comparaison avec les valeurs expérimentales[96, 97] semble indiquer que les résultats sont satisfaisants.

Les coordonnées des points critiques de ces alcanes linéaires sont données

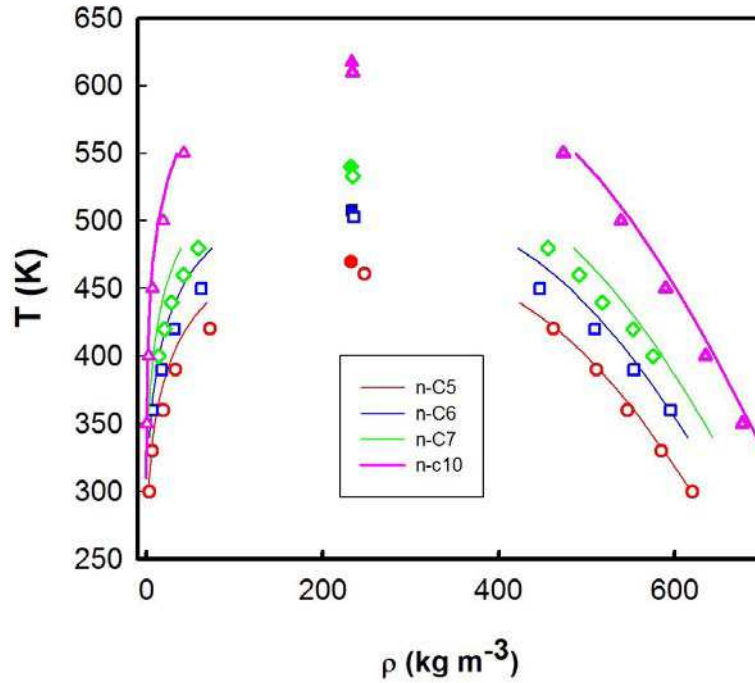


FIGURE 5.3 – Enveloppes de phases d’alcane linéaires (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane et *n*-décane) obtenues à partir de simulations Monte Carlo (symboles vides). Les lignes continues représentent les points expérimentaux. Les points critiques expérimentaux sont en symboles pleins, alors que les points critiques MC sont en symboles vides. Ces derniers ont été obtenus en utilisant des lois d’échelle à partir des densités coexistantes obtenues par simulation MC.

dans le tableau 5.4 et sont représentées également sur la figure 5.3.

Les résultats montrent que les erreurs sur la température critique n’excèdent pas 10 K avec une déviation maximum de 2%. Les masses volumiques critiques semblent en accord avec l’expérience même si cette propriété est sujette à plus d’incertitude avec un écart maximum de 6% pour le pentane. Cependant, les masses volumiques critiques s’accordent avec celles obtenues à la fois par les simulations GEMC utilisant le potentiel AUA-4[57] et par les simulations Monte Carlo avec présence explicite de l’interface utilisant le modèle UA TraPPE[73].

TABLE 5.4 – Propriétés critiques expérimentales[96, 97] et calculées pour les alcanes linéaires et ramifiés suivants : *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane, *n*-décane, 2,3-diméthylpentane et 2,4-diméthylpentane.

	T _c (K)			ρ_c (kg m ⁻³)		
	AUA	Exp.	%	AUA	Exp.	%
<i>n</i> -pentane	461	470	-1,9	247	232	6
<i>n</i> -hexane	503	508	-1,0	235	233	-0,8
<i>n</i> -heptane	533	540	-1,2	234	233	+0,4
<i>n</i> -décane	610	618	-1,2	234	228	+2,5
2,3-diméthylpentane	530	537	-1,3	250	254	+1,5
2,4-diméthylpentane	509	520	-2,1	234	239	+2,0

5.5 Tension superficielle

5.5.1 Alcanes linéaires

La figure 5.4 montre les tensions superficielles calculées pour le *n*-pentane, le *n*-hexane, le *n*-heptane et le *n*-décane, en fonction de la température et en utilisant différentes définitions (KB, IK, TA et KBZ).

Tout d’abord, on observe que les tensions superficielles sont correctement reproduites en utilisant le potentiel AUA-4. En effet, les écarts moyens avec l’expérience sont respectivement de 7%, 11%, 5% et 17% pour le *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane et *n*-décane. L’écart moyen avec l’expérience sur les quatre alcanes linéaires est de 10%. Le tableau 5.5 indique, pour chaque définition utilisée, la partie intrinsèque de la tension superficielle et celle correspondant aux corrections à longue distance.

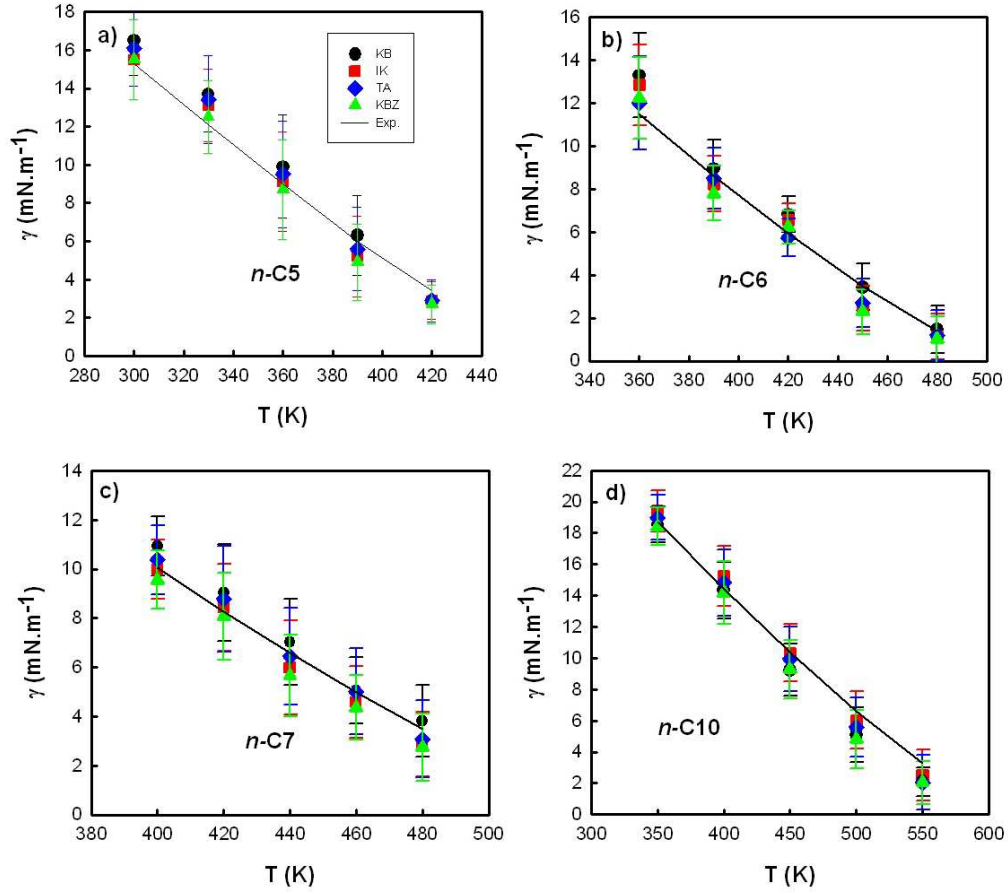


FIGURE 5.4 – Tensions superficielles d'équilibres liquide-vapeur de *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane et *n*-décane en fonction de la température calculées à l'aide des définitions KB, IK, TA et KBZ.

On constate que la tension superficielle totale, c'est-à-dire la somme des parties intrinsèque et LRC, est indépendante de la définition utilisée[68, 69, 79]. Les corrections à longue distance calculées à l'aide de la méthode TA sont plus faibles que celles calculées à partir des méthodes KB et IK. Cependant, cette différence est compensée par une partie intrinsèque plus importante dans le cas de l'approche TA. Cela s'explique[69] par le fait que le formalisme TA utilise le potentiel dans son expression alors que les méthodes IK et KB utilisent la dérivée du potentiel. Le tableau 5.5 montre également que les corrections à longue distance de la tension superficielle représentent près de 30% de la tension interfaciale totale en utilisant un rayon de coupure de

TABLE 5.5 – Tension superficielle (mN.m^{-1}) de n -pentane, n -hexane, n -heptane et n -décane calculée par simulation Monte Carlo en utilisant le champ de force AUA-4. La contribution due aux corrections à longue distance et la tension interfaciale totale sont données pour chaque méthode. La valeur en indice donne la précision sur les dernières décimales, c'est-à-dire que $16,5_{19}$ signifie $16,5 \pm 1,9$. Les valeurs expérimentales (γ_{EXP}) sont données à titre de comparaison [97].

$T(K)$	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		γ_{EXP}
	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}	
<i>n</i> -pentane									
300	5, 0 ₁	16, 5 ₁₉	4, 3 ₁	15, 5 ₂₁	4, 1 ₂	16, 1 ₂₀	3, 8 ₁	15, 5 ₂₁	15, 3
330	3, 1 ₂	13, 5 ₂₉	3, 6 ₁	12, 6 ₁₈	2, 7 ₄	12, 9 ₂₀	3, 0 ₁	12, 0 ₁₈	12, 1
360	2, 9 ₁	9, 4 ₁₀	2, 7 ₁	9, 2 ₁₀	2, 0 ₁	9, 4 ₁₁	2, 2 ₁	8, 7 ₁₀	9, 0
390	1, 6 ₁	5, 5 ₂₀	1, 7 ₁	5, 2 ₂₁	1, 5 ₂	5, 6 ₂₂	1, 4 ₁	4, 9 ₂₀	6, 0
420	1, 0 ₁	3, 1 ₁₀	1, 1 ₁	2, 9 ₁₀	0, 8 ₂	2, 9 ₁₁	0, 9 ₁	2, 7 ₁₀	3, 4
<i>n</i> -hexane									
360	4, 1 ₁	13, 3 ₂₀	3, 7 ₁	12, 8 ₁₉	2, 6 ₃	12, 0 ₂₂	3, 1 ₁	12, 2 ₁₉	11, 5
390	2, 4 ₁	8, 9 ₁₃	2, 7 ₁	8, 2 ₁₃	2, 1 ₂	8, 5 ₁₄	2, 2 ₁	7, 8 ₁₃	8, 6
420	1, 7 ₁	6, 8 ₈	1, 9 ₁	6, 5 ₈	1, 5 ₂	5, 7 ₉	1, 5 ₁	6, 2 ₈	5, 9
450	0, 9 ₁	3, 4 ₁₁	1, 0 ₁	2, 5 ₁₁	0, 9 ₂	2, 7 ₁₁	0, 8 ₁	2, 3 ₁₀	3, 5
480	0, 5 ₁	1, 5 ₁₁	0, 6 ₁	1, 1 ₁₁	0, 5 ₁	1, 2 ₁₂	0, 5 ₁	1, 0 ₁₁	1, 4
<i>n</i> -heptane									
400	3, 5 ₁	10, 9 ₁₂	2, 6 ₁	10, 0 ₁₂	1, 9 ₃	10, 4 ₁₄	2, 1 ₁	9, 6 ₁₂	10, 1
420	2, 0 ₂	9, 0 ₂₀	2, 3 ₁	8, 4 ₁₈	1, 7 ₄	8, 8 ₂₂	1, 9 ₁	8, 1 ₁₈	8, 3
440	1, 9 ₁	7, 0 ₁₈	2, 0 ₁	6, 0 ₁₉	1, 8 ₅	6, 5 ₂₀	1, 7 ₁	5, 7 ₁₇	6, 6
460	1, 4 ₁	5, 0 ₁₄	1, 4 ₁	4, 6 ₁₅	1, 3 ₂	5, 0 ₁₈	1, 3 ₁	4, 4 ₁₃	5, 0
480	1, 0 ₁	3, 8 ₁₅	1, 1 ₁	2, 9 ₁₃	1, 0 ₁	3, 1 ₁₆	0, 9 ₁	2, 7 ₁₄	3, 5
<i>n</i> -décane									
350	4, 9 ₁	19, 4 ₁₃	4, 6 ₁	18, 5 ₁₁	4, 8 ₄	19, 0 ₁₄	4, 6 ₁	18, 4 ₁₂	18, 7
400	4, 6 ₂	15, 2 ₁₉	4, 3 ₁	14, 3 ₁₈	4, 4 ₄	14, 8 ₂₁	4, 3 ₁	14, 2 ₂₀	14, 4
450	3, 6 ₁	10, 3 ₁₈	3, 2 ₁	9, 2 ₁₇	3, 5 ₅	9, 9 ₂₀	3, 3 ₁	9, 3 ₁₉	10, 4
500	2, 4 ₁	6, 0 ₁₈	2, 0 ₁	5, 1 ₁₇	2, 2 ₄	5, 6 ₁₉	1, 9 ₁	4, 8 ₁₈	6, 6
550	1, 1 ₁	2, 5 ₁₆	0, 9 ₁	2, 1 ₁₇	0, 9 ₂	2, 1 ₁₇	0, 9 ₁	2, 0 ₁₄	3, 3

12 Å. Cela souligne bien l'importance des termes de correction et la nécessité d'associer à chaque expression de la tension interfaciale, une expression de γ_{LRC} appropriée. Dans ces conditions, la tension interfaciale est indépendante de la méthode utilisée et de la valeur du rayon de coupure.

Il est établi que le modèle AUA-4 est capable de reproduire les tensions superficielles d'alcanes linéaires, même si les paramètres de ce champ de force n'ont pas été optimisés sur des valeurs de tension interfaciale. Nous avons fait la même observation pour le calcul de la tension superficielle d'alcanes linéaires en utilisant le modèle UA-TraPPE[64, 73]. Le tableau 5.6 donne les valeurs de tension interfaciale du n -pentane, du n -hexane et du n -heptane calculées à la fois avec le modèle AUA-4 et avec le modèle UA-TraPPE.

TABLE 5.6 – Tension superficielle (mN.m^{-1}) obtenue à partir de simulations Monte Carlo en utilisant les modèles AUA-4 [57] et UA-TraPPE [40] pour le n -pentane, le n -hexane et le n -heptane.

	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}	
	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}
<i>n</i> -pentane - T = 300 K								
UA	5, 4 ₁	16, 8 ₁₀	5, 0 ₁	16, 4 ₁₁	4, 7 ₃	16, 6 ₁₄	4, 2 ₁	15, 6 ₁₁
AUA-4	5, 0 ₁	16, 5 ₁₈	4, 3 ₃	15, 5 ₂₁	4, 1 ₂	16, 1 ₂₀	3, 8 ₃	15, 5 ₂₁
<i>n</i> -hexane - T = 360 K								
UA	4, 3 ₂	12, 0 ₂₂	3, 9 ₁	11, 6 ₂₁	3, 2 ₄	12, 1 ₂₄	3, 3 ₁	10, 9 ₂₁
AUA-4	4, 1 ₁	13, 3 ₂₀	3, 7 ₁	12, 8 ₁₉	2, 6 ₃	13, 0 ₂₂	3, 1 ₁	12, 2 ₁₉
<i>n</i> -heptane - T = 400 K								
UA	3, 9 ₁	10, 3 ₂₃	4, 6 ₁	11, 0 ₂₃	3, 5 ₂	11, 1 ₂₄	3, 8 ₁	10, 2 ₂₂
AUA-4	3, 5 ₁	10, 9 ₁₂	2, 6 ₁	10, 0 ₁₂	1, 9 ₃	10, 4 ₁₄	2, 1 ₁	9, 6 ₁₂

La première conclusion que l'on peut en déduire est que les deux modèles donnent des valeurs de tension superficielle similaires en tenant compte des incertitudes. Il est intéressant de noter que la partie de la tension superfi-

cielle due aux corrections à longue distance est plus faible avec AUA-4 qu’avec UA-TraPPE. Et inversement, la partie intrinsèque est plus importante avec AUA-4 qu’avec UA-TraPPE. Cependant, la tension superficielle totale n’est pas affectée par le choix de l’un ou l’autre des modèles. Cette tendance est observée pour toutes les définitions de la tension superficielle utilisées.

5.5.2 Alcanes ramifiés

Intéressons nous maintenant à la simulation avec interface explicite du 2,3-diméthylpentane (2,3-DMP) et du 2,4-diméthylpentane (2,4-DMP). Ces deux isomères diffèrent seulement par la position d’un groupement méthyl. Les masses volumiques coexistantes de ces deux iso-alcanes sont données dans la figure 5.5 et montrent que ces propriétés sont bien reproduites par les simulations Monte Carlo avec modélisation explicite de l’interface.

On constate que la simulation est capable de reproduire les masses volumiques des deux isomères sur toute la gamme de température étudiée. Cela a déjà été montré auparavant[61] à partir de simulations GEMC utilisant le même potentiel. Les propriétés critiques sont données dans le tableau 5.4. Là aussi, on remarque que la région du point critique est bien décrite. La différence entre les propriétés critiques des deux isomères a bien été reproduite, l’écart avec les valeurs expérimentales est d’environ 2%. La figure 5.6 montre le profil de masse volumique selon la direction normale aux interfaces pour les deux isomères. Ce profil, calculé à $T = 420$ K, reproduit clairement la différence de masse volumique de la phase liquide des deux isomères. Cette capacité à reproduire de faibles différences de masse volumique entre deux isomères assez proches souligne la performance des simulations Monte Carlo avec présence explicite de l’interface.

Les tensions superficielles du 2,3-DMP et du 2,4-DMP, calculées à l’aide des méthodes KB, TA, IK, et KBZ sont présentées sur la figure 5.7. Les valeurs détaillées (partie intrinsèque et partie LRC) de ces tensions superficielles sont données dans le tableau 5.7.

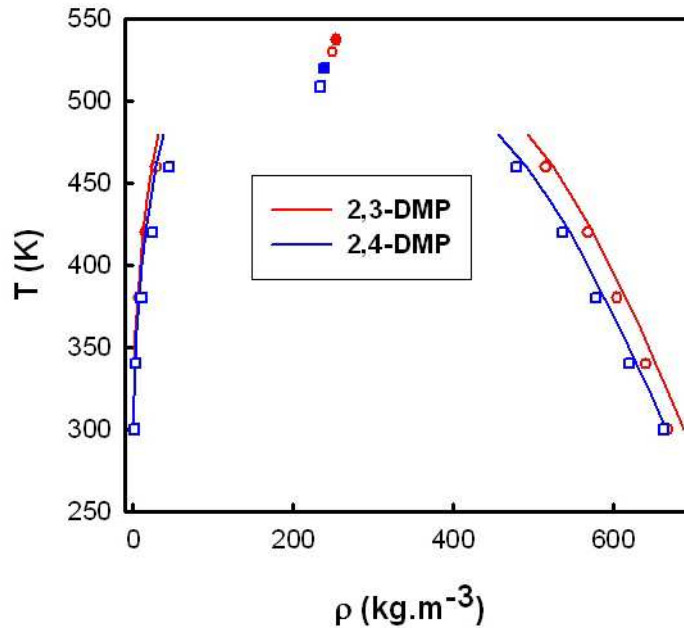


FIGURE 5.5 – Enveloppe de phase de deux isomères de l’heptane (2,3-diméthylpentane et 2,4-diméthylpentane) obtenue à partir de simulations MC (symboles vides). Les lignes continues représentent les points expérimentaux. Les points critiques expérimentaux sont en symboles plein, alors que les points critiques MC sont en symboles vides. Ces derniers ont été obtenus en utilisant des lois d’échelle à partir des masses volumiques coexistantes obtenues en simulation MC.

Les figures 5.7a et 5.7b montrent que les valeurs de tension superficielle calculées pour les deux iso-alcanes avec le modèle AUA-4 s’accordent favorablement avec les valeurs DIPPR[97], les écarts moyens étant respectivement de 3% et 6% pour le 2,3-diméthylpentane et le 2,4-diméthylpentane. La figure 5.8 permet de comparer la tension superficielle calculée selon la définition IK en fonction de la température pour le 2,3-DMP et le 2,4-DMP. Cette figure souligne le fait que les résultats semblent être d’une grande précision puisque l’on arrive à retrouver le bon positionnement relatif des tensions superficielles du 2,3-diméthylpentane et du 2,4-diméthylpentane, à savoir une tension du 2,3-diméthylpentane supérieure à celle du 2,4-diméthylpentane. Ce positionnement semble être cohérent puisque la masse volumique liquide du 2,3-diméthylpentane est supérieure à celle du 2,4-diméthylpentane, alors

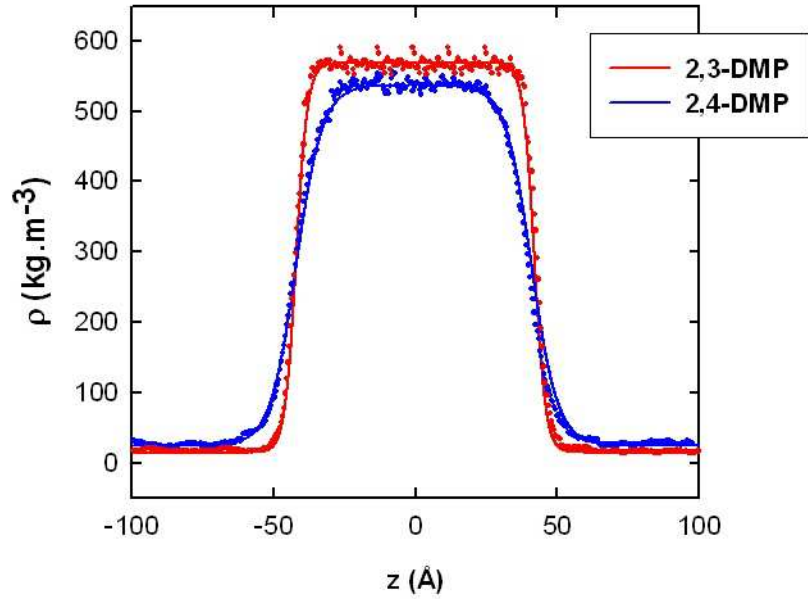


FIGURE 5.6 – Profils de masse volumique selon l’axe normal à la surface de deux isomères de l’heptane (2,3-diméthylpentane et 2,4-diméthylpentane) obtenus à partir de simulations MC à $T = 420$ K. Les lignes continues sont les courbes ajustées à partir d’une équation en tangente hyperbolique (équation 5.1).

que les masses volumiques vapeurs de ces deux isomères sont sensiblement identiques. Le potentiel d’interaction utilisé ainsi que les méthodes mises en oeuvre pour le calcul de la tension superficielle permettent donc de discriminer les valeurs de tensions superficielles d’isomères. On notera que cette différenciation pour divers isomères branchés avait également été possible par simulation Monte Carlo dans l’ensemble de Gibbs en ce qui concerne les propriétés bulk des phases liquide et vapeur en équilibre[98].

5.6 Conclusion

Il avait été démontré que le déplacement du centre de force utilisé dans le modèle AUA permettait une avancée significative dans la transférabilité du potentiel sans augmenter le coût en terme de temps de calcul. Cependant, les paramètres de ce modèle n’ayant pas été optimisés sur des tensions superficielles, le calcul de cette propriété en utilisant ce même champ de force

TABLE 5.7 – Tension superficielle (mN.m^{-1}) du 2,3-diméthylpentane et du 2,4-diméthylpentane calculée par simulation Monte Carlo en utilisant le champ de force AUA-4 en fonction de la température. La contribution des corrections à longue distance et la tension interfaciale totale sont données pour chaque méthode. La valeur en indice donne la précision sur les dernières décimales, c’est-à-dire que $18,5_{26}$ signifie $18,5 \pm 2,6$. Les valeurs expérimentales (γ_{EXP}) sont données à titre de comparaison [97].

$T(K)$	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		γ_{EXP}
	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}	
2,3-diméthylpentane									
300	5, 7 ₁	18, 5 ₂₆	4, 5 ₁	19, 3 ₂₅	3, 7 ₄	18, 3 ₂₉	3, 7 ₁	16, 6 ₂₅	19, 3
340	3, 6 ₁	15, 9 ₁₂	4, 0 ₁	15, 6 ₁₁	2, 9 ₁	16, 0 ₁₄	3, 4 ₁	15, 0 ₁₁	15, 5
380	2, 6 ₁	12, 0 ₂₁	3, 1 ₁	11, 7 ₁₉	2, 1 ₃	11, 9 ₂₂	2, 6 ₁	11, 2 ₁₉	11, 8
420	1, 6 ₁	8, 9 ₁₉	1, 8 ₁	8, 0 ₁₈	1, 7 ₃	7, 3 ₁₉	1, 5 ₁	7, 7 ₁₈	8, 3
460	0, 9 ₁	5, 0 ₁₇	1, 1 ₁	5, 3 ₈	0, 9 ₂	5, 4 ₉	0, 9 ₁	5, 1 ₈	5, 0
2,4-diméthylpentane									
300	3, 7 ₁	17, 6 ₃₄	4, 6 ₁	16, 4 ₃₃	3, 1 ₃	16, 8 ₃₅	3, 8 ₁	15, 6 ₃₃	17, 5
340	3, 2 ₁	14, 3 ₂₉	3, 6 ₁	13, 5 ₂₈	2, 8 ₄	14, 2 ₃₁	3, 0 ₁	13, 9 ₂₈	13, 7
380	2, 4 ₁	10, 6 ₂₃	2, 7 ₁	9, 7 ₂₂	1, 9 ₃	10, 0 ₂₄	2, 2 ₁	9, 2 ₂₂	10, 2
420	1, 5 ₁	7, 1 ₂₉	1, 7 ₁	6, 0 ₂₇	1, 3 ₅	6, 3 ₃₂	1, 4 ₁	5, 7 ₂₇	6, 8
460	0, 5 ₁	4, 9 ₁₅	0, 6 ₁	3, 8 ₁₄	0, 5 ₃	4, 0 ₁₇	0, 5 ₁	3, 7 ₁₄	3, 7

représentait un test important pour la transférabilité de ce potentiel. Pour la première fois, le calcul de la tension superficielle était réalisé sur des alcanes en utilisant le potentiel AUA-4. Différentes expressions opérationnelles pour le calcul de la tension superficielle ont été utilisées. De plus, une étude sur les effets de taille a été réalisée afin de démontrer que nos systèmes ne sont pas soumis à ceux-ci.

Le potentiel AUA-4 a permis de fournir d’excellentes reproductions de tension superficielle pour les alcanes linéaires. Les tensions superficielles calculées à partir du modèle AUA-4 sont similaires à celles obtenues avec le modèle UA-TraPPE. Le modèle AUA-4 a tendance à augmenter la partie

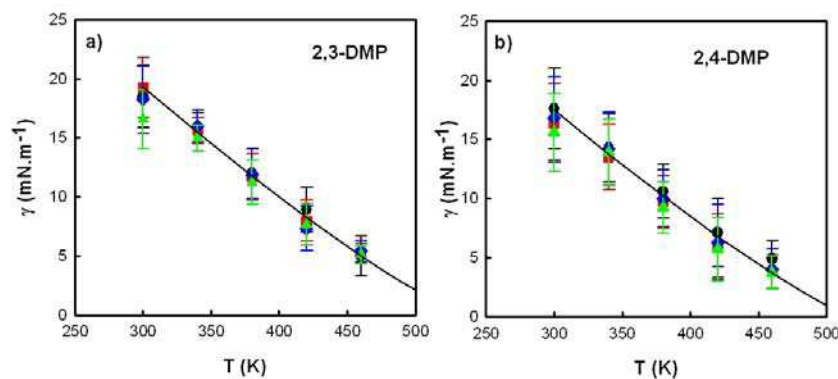


FIGURE 5.7 – Tensions superficielles de l'équilibre liquide-vapeur du 2,3-diméthylpentane et du 2,4-diméthylpentane en fonction de la température calculées selon différentes définitions (IK, TA, KB, KBZ).

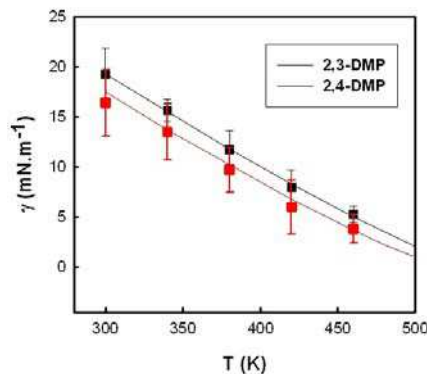


FIGURE 5.8 – Tensions superficielles du 2,3-diméthylpentane et du 2,4-diméthylpentane calculées selon la définition IK en fonction de la température.

intrinsèque et à diminuer la partie LRC. L'accord avec les valeurs expérimentales disponibles semble excellent pour le 2,3-diméthylpentane et le 2,4-diméthylpentane. De plus, les valeurs calculées par simulation MC semblent être d'une grande précision puisque nous parvenons à discriminer ces deux isomères assez proches selon leurs valeurs de tension interfaciale.

Les masses volumiques coexistantes calculées par simulation MC avec présence explicite de l'interface sont cohérentes avec celles obtenues via la méthode de l'ensemble de Gibbs en utilisant le même potentiel (AUA-4). Les coordonnées du point critique sont également bien reproduites. Ce chapitre

tend à valider le potentiel AUA-4 sur le calcul de la tension superficielle pour des alcanes linéaires et ramifiés.

Chapitre 6

Tension superficielle de cycloalcanes et d'aromatiques

6.1 Introduction

LES hydrocarbures et leurs dérivés participent dans de nombreux processus chimiques et peuvent également jouer un rôle important dans des applications biologiques. Parmi les composés du pétrole brut, on trouve des alcanes linéaires et ramifiés, des alcènes, des alcynes, des cycloalcanes et des aromatiques. Les composés aromatiques et les naphtènes représentent chacun à l'heure actuelle près de 20% de la composition d'un carburant diesel. De part la volatilité de ces composés, la connaissance de leurs propriétés thermodynamiques, et en particulier de leurs propriétés de transport et interfaciale, est d'une importance capitale. La simulation moléculaire s'est avérée être un outil intéressant pour le calcul de masses volumiques coexistantes, d'enthalpies de vaporisation, de pressions de vapeur saturante et de propriétés de transport. La figure 6.1 montre un exemple de modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du benzène.

L'objectif de ce chapitre est d'étendre le calcul de la tension superficielle aux interfaces liquide-vapeur de cycloalcanes (cyclopentane et cyclohexane), et d'aromatiques (benzène et toluène) en utilisant l'approche AUA. De plus, il a été démontré récemment que l'utilisation du modèle AUA-4 pour le benzène[99] et les méthylbenzènes[100, 101] permettait d'améliorer la pré-

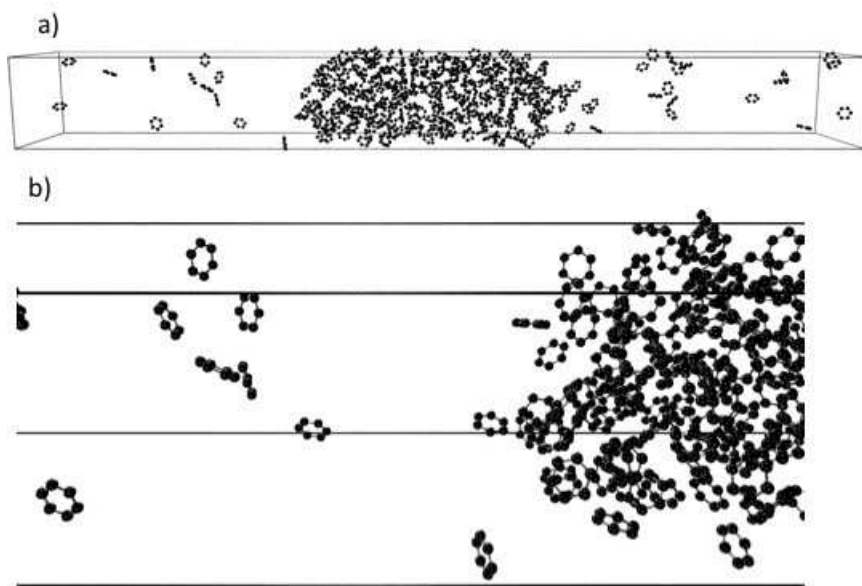


FIGURE 6.1 – (a) Configuration du benzène à $T = 408,7$ K. (b) Agrandissement sur la région interfaciale.

vision des propriétés de transport sans pour autant diminuer la qualité de prévision des propriétés d'équilibre liquide-vapeur. Les tensions interfaciales obtenues pour le benzène à l'aide de différents modèles[46, 59] seront comparées.

6.2 Modèle

Pour le benzène et le toluène, le modèle AUA9s[99, 100] composé de 6 sites Lennard-Jones et 3 sites électrostatiques sera utilisé (Figure 6.2). Celui-ci prend en compte explicitement le moment quadrupolaire du benzène en plaçant une charge positive dans le plan du noyau aromatique et deux charges négatives perpendiculairement à ce plan pour représenter le nuage d'électrons π . L'équation $|\mu| = q \cdot \delta_\mu$ a été utilisée pour déterminer la distance δ_μ entre la projection des coordonnées des charges négatives sur le plan du noyau aromatique et les coordonnées de la charge positive. Dans le cas du toluène, le moment dipolaire a été ajusté à la valeur expérimentale de 0,359 D (base de données DIPPR[102]) pour donner une distance δ_μ de $9,6 \times 10^{-3}$ Å (voir

tableau 6.1). La modélisation des cycloalcanes s'effectue à l'aide des paramètres du modèle AUA-4 (voir tableau 6.2).

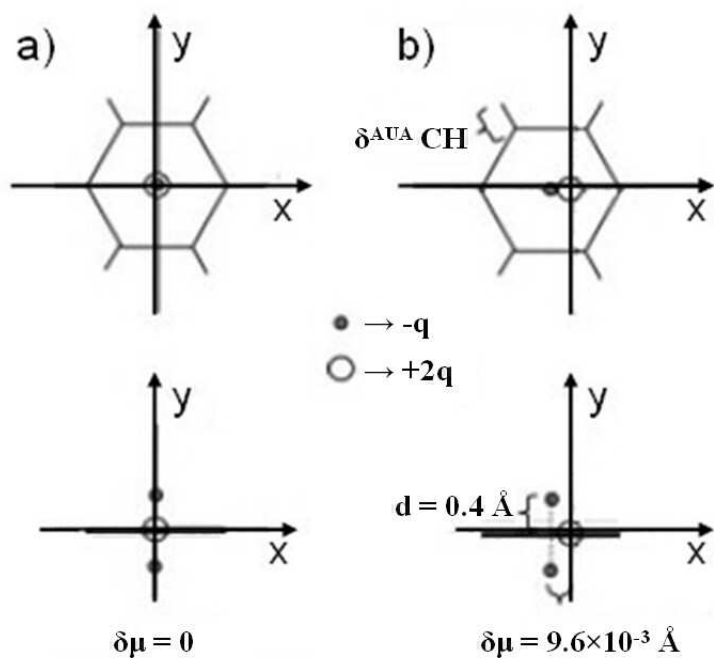


FIGURE 6.2 – Schéma illustrant le modèle AUA9s[99, 100] pour (a) le benzène et (b) le toluène.

L'énergie configurationnelle U est définie par :

$$U = U_{\text{INTRA}} + U_{\text{INTER}} + U_{\text{LRC}} \quad (6.1)$$

où U_{INTRA} , U_{INTER} et U_{LRC} sont respectivement les contributions énergétiques Lennard-Jones intramoléculaires, intermoléculaires et de correction à longue distance.

Dans les interactions intramoléculaires sont incluses les contributions dues au bending, aux torsions et aux interactions Lennard-Jones non-liées. Les longueurs de liaisons étant constantes, aucune énergie de stretching n'est considérée.

TABLE 6.1 – Paramètres Lennard-Jones, distances C-C et charges électrostatiques pour les molécules de benzène et de toluène où x , y et z représentent les positions par rapport au centre du noyau aromatique. z est l'axe orthogonal au noyau aromatique en son centre.

	groupe	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q (e)	δ (Å)
benzène					
AUA9s	CH ($r_{CC}=1,4$ Å)	3,361	75,6		0,315
	$z=0,0$			8,13	
	$z=\pm 0,4$			-4,065	
toluène					
AUA9s	CH ($r_{CC}=1,4$ Å)	3,361	75,6		0,315
	C	3,361	35,43		0,000
	CH ₃ ($r_{C-CH_3}=1,535$ Å)	3,6072	120,15		0,216
	($x=\delta_\mu = 9,6 \times 10^{-3}$ Å, $y=z=0$)			8,13	
	($x=y=0$, $z= \pm 0,4$)			-4,065	
benzène					
AUA-4	CH ($r_{CC}=1,4$ Å)	3,2464	89,415		0,4071

$$U_{\text{INTRA}} = U_{\text{bend}} + U_{\text{tors}} + U_{\text{LJ}} \quad (6.2)$$

Les interactions Lennard-Jones au sein d'une même molécule ont lieu entre atomes séparés par plus de trois liaisons. Par conséquent, ces interactions sont inexistantes pour le cyclopentane et le cyclohexane. Dans le cas du benzène et du toluène, les molécules sont considérées comme rigides. Leur énergie intramoléculaire est donc nulle ($U_{\text{INTRA}} = 0$).

Lorsque le potentiel AUA-9s est utilisé pour modéliser le benzène[99] ou

TABLE 6.2 – Paramètres Lennard-Jones, masses molaires, distance C-C, paramètres de bending et de torsion pour les molécules de cyclopentane et cyclohexane. k_B est la constante de Boltzmann.

CH ₂	σ (Å)	3,461
	ϵ/k_B (K)	90,09
	δ (Å)	0,336
	MW / (g.mol ⁻¹)	14,03
Distance C-C / Å		1,535
Bending	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	θ_0/deg 114
		k_{bend}/K 74900
Torsion	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	a_0/K 1001,35
		a_1/K 2129,52
		a_2/K -303,06
		a_3/K -3612,27
		a_4/K 2226,71
		a_5/K 1965,93
		a_6/K -4489,34
		a_7/K -1736,22
		a_8/K 2817,37

le toluène[100, 101], une charge positive est placée dans le plan du noyau aromatique et deux charges négatives sont placées de part et d'autre du plan sur une droite perpendiculaire à ce plan, afin de représenter le nuage d'électrons π . Dans ce cas, les interactions électrostatiques sont calculées à l'aide de la sommation d'Ewald[103, 104, 105, 106]. Pour chaque système, les vecteurs de l'espace réciproque pour la sommation d'Ewald sont donnés dans le tableau 6.3.

TABLE 6.3 – Paramètres d’Ewald pour les équilibres liquide-vapeur de benzène et de toluène.

Système	$ h_x^{max} = h_y^{max} $	$ h_z^{max} $
Benzène	8	40
Toluène	8	80

6.3 Méthodologie

6.3.1 Protocole

Les boîtes de simulation sont des parallélépipèdes rectangles de dimensions $L_x L_y L_z$ ($L_x=L_y$) contenant N molécules. Les détails de la géométrie des systèmes sont donnés dans le tableau 6.4.

TABLE 6.4 – Nombre de molécules, dimensions de boîte (Å) et valeur du rayon de coupure (Å).

Système	N	L_x	L_y	L_z	r_c
cyclopentane	500	35,0	35,0	210,0	12,0
cyclohexane	300	30,6	30,6	180,0	12,0
benzène	300	30,0	30,0	150,0	12,0
toluène	300	30,0	30,0	305,0	12,0

Les conditions périodiques sont appliquées dans les trois directions de l’espace. Les simulations Monte Carlo sont effectuées dans l’ensemble NVT. Chaque cycle consiste en N tentatives de déplacements aléatoires. Le mouvement est choisi selon des probabilités fixées : translation du centre de masse

d'une molécule choisie aléatoirement, rotation d'une molécule choisie aléatoirement autour de son centre de masse et relaxation interne permettant de modifier la conformation des cycloalcanes. Ce mouvement, aussi appelé *flip*, consiste à faire tourner un centre de force autour d'un axe formé par ses deux voisins immédiats. Ce mouvement est décrit plus en détail dans un travail sur de longs alcanes linéaires[32]. Les fréquences de chaque type de mouvement dépendent de l'espèce considérée. Toutes les fréquences sont données dans le chapitre 2 de ce manuscrit (tableau 2.1).

La configuration initiale a été construite en plaçant N molécules sur les noeuds d'un réseau cubique à faces centrées. Le nombre N de molécules et le volume initial ont été choisis de façon à obtenir une phase liquide. Les noeuds choisis pour placer les molécules ainsi que l'orientation de celles-ci sont déterminés aléatoirement.

Les simulations Monte Carlo sont d'abord effectuées dans l'ensemble NpT sur cette phase liquide. Puis la boîte de simulation est étirée selon l'axe z , créant ainsi deux boîtes vides de part et d'autre de cette phase liquide. Par la suite, les simulations Monte Carlo consistent successivement en 10^8 tentatives de mouvement pour la phase d'équilibration et 10^8 tentatives de mouvement pour la phase de production. Un cycle correspondant à N tentatives de mouvements Monte Carlo, le nombre de cycle de chaque période est égal à 200000 pour le cyclopentane et 330000 pour le cyclohexane et les aromatiques.

6.3.2 Effets de taille

Comme lors des précédents chapitres, une vérification est effectuée pour s'assurer que les systèmes étudiés ne sont pas soumis à des effets de taille. Par rapport aux systèmes précédents, une contribution électrostatique calculée à l'aide de la sommation d'Ewald est ajoutée. Il est alors pertinent de vérifier l'impact des effets de taille avec cette nouvelle contribution énergétique. La tension superficielle a été calculée pour des systèmes de benzène en faisant varier soit l'aire de l'interface (de $30 \times 30 \text{ \AA}^2$ à $39 \times 39 \text{ \AA}^2$), soit la dimension L_z du système. Ceci correspond dans chaque cas à une augmentation du

nombre de molécules de 300 à 700. Les figures 6.3a et 6.3b montrent que la tension interfaciale totale du système (somme de la contribution intrinsèque et de la partie LRC) ne dépend pas de la taille du système pour des dimensions de boîtes de l'ordre de celles utilisées dans ce travail. Cela est en accord avec les conclusions provenant d'études antérieures[79, 81, 107]. Cependant, dans les systèmes précédents, les modèles n'impliquaient pas l'utilisation de contributions électrostatiques.

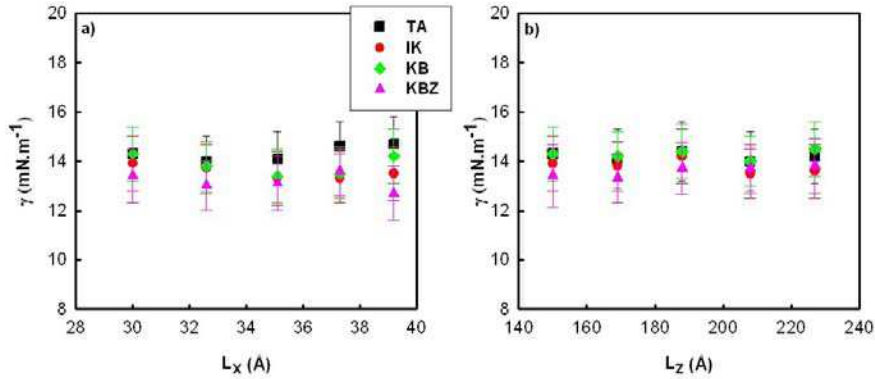


FIGURE 6.3 – (a) Valeurs de tension superficielle d’une interface liquide-vapeur de benzène à $T = 408,7$ K calculées à l’aide des définitions TA, IK, KB et KBZ en fonction de la dimension L_x du système. (b) Valeurs de tension superficielle d’une interface liquide-vapeur de benzène à $T = 408,7$ K calculées à l’aide des définitions TA, IK, KB et KBZ en fonction de la dimension L_z du système.

6.3.3 Convergence de la tension superficielle

Les écarts-types sur les moyennes d’ensemble ont été calculés en réalisant des moyennes par bloc. La valeur de l’écart-type dépend du nombre de blocs et du nombre de cycles dans chaque bloc. Il est nécessaire de trouver un compromis entre une faible valeur d’écart-type, la convergence de la tension interfaciale et un coût raisonnable en terme de temps de calcul. La figure 6.4 représente la tension superficielle moyenne du cyclohexane en fonction du nombre de cycles de la phase de production pour deux longueurs de simulation différentes (3×10^5 et 5×10^5 cycles). Seule la partie intrinsèque de la tension superficielle est considérée ici et la méthode de calcul utilisée est la

méthode Test-Area. On remarque que la convergence de la tension superficielle est obtenue à partir de 200000 cycles. La valeur de γ est respectivement égale à 15,7, 15,8 et 15,8 mN.m⁻¹ quand la moyenne est calculée sur 2×10^5 , 3×10^5 et 5×10^5 cycles. Cela prouve que le nombre de cycles utilisé dans nos travaux permet un calcul exact de la tension superficielle. De plus, la longueur de la phase de production est en accord avec celle utilisée dans de récents travaux pour les même types de composés[67, 108].

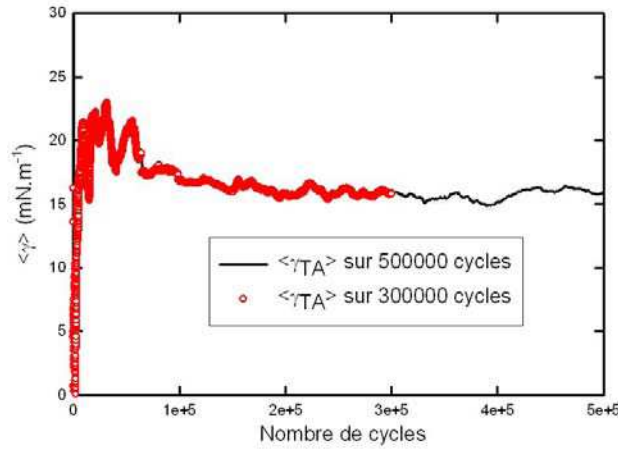


FIGURE 6.4 – Evolution de la tension superficielle intrinsèque moyenne d’un équilibre liquide-vapeur de cyclohexane en fonction du nombre de cycles. La tension superficielle est calculée en utilisant la méthode de perturbation Test-Area.

En ce qui concerne les écarts-types, le nombre de blocs est choisi de telle sorte que la tension superficielle converge dans chaque bloc. La figure 6.5 permet d’observer la tension superficielle moyenne en fonction du nombre de cycles dans chaque bloc pour la phase de production. Chaque phase de production est séparée en blocs de 10^5 cycles. La convergence de la tension superficielle est assurée dans chaque bloc. Cette convergence dans chaque bloc permet d’abaisser la valeur de l’écart-type sur cette grandeur. En d’autres mots, augmenter le nombre de cycles a pour effet de diminuer l’écart-type, mais n’affecte pas la valeur moyenne de la tension superficielle calculée.

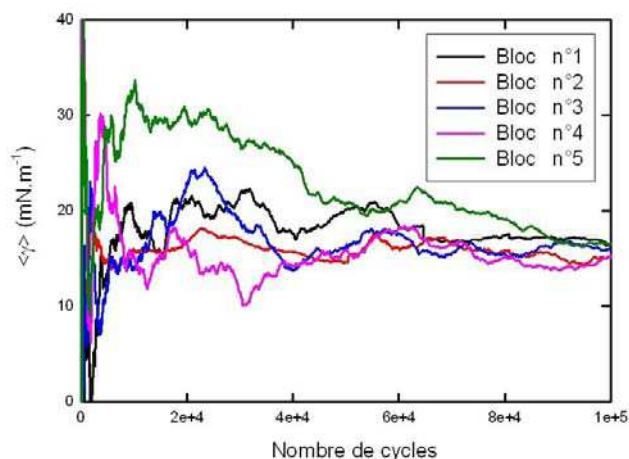


FIGURE 6.5 – Evolution de la tension superficielle intrinsèque moyenne d’un équilibre liquide-vapeur de cyclohexane en fonction du nombre de cycles pour chaque bloc. La tension superficielle est calculée en utilisant la méthode de perturbation Test-Area.

6.4 Tensions superficielles

6.4.1 Cycloalcanes

Comme pour les alcanes linéaires et ramifiés, avant de s’intéresser au calcul de la tension superficielle, il est important de s’assurer que les masses volumiques coexistantes ont bien été reproduites par nos simulations et que l’on retrouve bien les coordonnées du point critique pour chaque système en extrapolant les valeurs de ρ_l et ρ_v obtenues. Les masses volumiques et températures critiques sont données dans le tableau 6.5 et représentées sur les figures 6.6b et 6.6d.

Les masses volumiques coexistantes calculées par simulation Monte Carlo avec interface explicite s’accordent favorablement avec les valeurs calculées par simulation GEMC[58] et avec les données expérimentales. Nos simulations semblent sous-estimer les masses volumiques de la phase liquide lorsque l’on compare nos résultats à ceux résultant de simulation GEMC. Le phénomène inverse est constaté en ce qui concerne la masse volumique de la phase gazeuse. Cela peut être attribué à de légères perturbations de l’interface lors

TABLE 6.5 – Masses volumiques et températures critiques calculées sur la base de nos résultats de simulation et comparées avec des données expérimentales [96] ainsi qu’avec d’autres résultats de simulation utilisant l’ensemble de Gibbs pour les cycloalcanes[32] et les aromatiques[99, 101].

	$T_c(K)$			$\rho_c(kg.m^3)$		
	MC	GEMC	exp.	MC	GEMC	exp.
cyclopentane	501,9	507	511,8	278,8	275	271,3
cyclohexane	552,2	559	553,6	266,9	271	271,0
benzène AUA4-9s	556,4	556,2	562,1	314,0	312,7	302,0
benzène AUA4-6s	554,5	558	562,1	316,2	302,0	302,0
benzène UA-TraPPE	552,7	565	562,1	319,4	304,0	302,0
toluène	583,8	588,6	591,8	324,7	297,3	292,3

du calcul de ces propriétés. Les températures et masses volumiques critiques sont bien reproduites, on observe une erreur maximale de 3%. Ces résultats montrent que la simulation MC d’un équilibre de phase avec présence explicite de l’interface permet de reproduire exactement le diagramme de phase pour les deux cycloalcanes étudiés.

La tension superficielle de cycloalcanes obtenue par simulation se compare favorablement avec les données expérimentales[94]. Les figures 6.6a et 6.6c montrent l’exemple du cyclopentane et du cyclohexane. L’écart avec l’expérience reste assez faible (4% pour le cyclopentane et 5% pour le cyclohexane). Quelle que soit la définition utilisée, l’écart maximal avec l’expérience est de 13% pour le cyclopentane et 10% pour le cyclohexane. Cela correspond en terme de valeur de tension interfaciale à un écart maximum inférieur à 1,5 mN.m⁻¹ sur une gamme de températures [300 K ; 450 K]. Toutes les définitions de la tension superficielle donnent des résultats cohérents entre eux. Le tableau 6.6 donne toutes ces valeurs, avec notamment la part de la contribution LRC.

Avec un rayon de coupure de 12 Å, la partie LRC représente 20% à 35% de la tension superficielle totale selon la température du système et la mé-

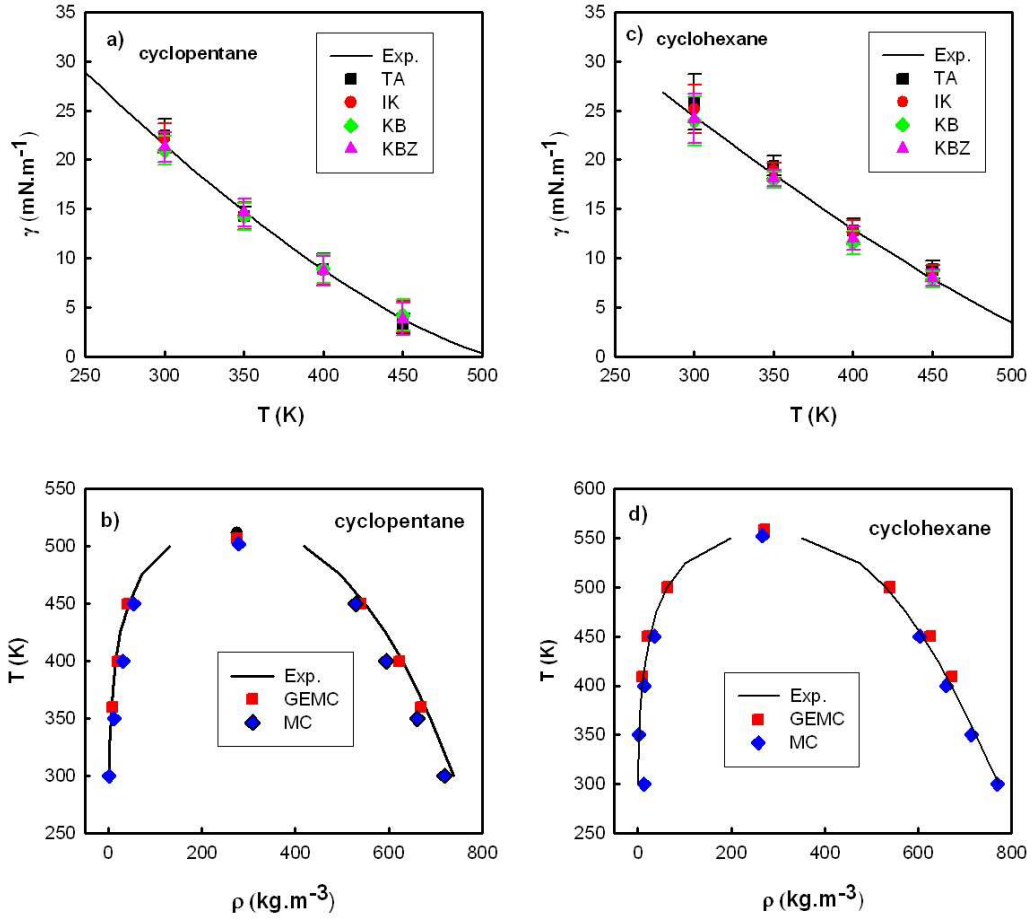


FIGURE 6.6 – Valeurs de tension superficielle d’équilibres liquide-vapeur de (a) cyclopentane et (c) cyclohexane en fonction de la température calculées à partir de différentes méthodes (KB, IK, TA et KBZ). Enveloppes de phase de (b) cyclopentane et (d) cyclohexane obtenues à partir de simulations MC. Les lignes continues représentent les valeurs expérimentales. Des valeurs issues de simulation GEMC sont indiquées à titre de comparaison.

thode de calcul utilisée. Toutefois, on remarque que la tension superficielle totale, somme des parties intrinsèque et LRC, est indépendante de la définition utilisée. Cela a déjà été constaté dans de précédents travaux [81, 107]. Ces résultats peuvent être comparés à ceux de Janecek[108] qui donnent le calcul de la tension superficielle du cyclopentane et du cyclohexane par simulation Monte Carlo en utilisant les champs de force OPLS [34] et TraPPE [109]. A 300 K, leurs calculs donnent des valeurs de tension superficielle de

TABLE 6.6 – Tension superficielle (mN.m^{-1}) de cyclopentane et cyclohexane calculée par simulation Monte Carlo en utilisant le champ de force AUA-4. La contribution due aux corrections à longue distance et la tension interfaciale totale sont données pour chaque méthode. La valeur en indice donne la précision sur les dernières décimales, c’est-à-dire que $21,0_{15}$ signifie $21,0 \pm 1,5$. Les valeurs expérimentales (γ_{EXP}) sont données à titre de comparaison [97].

T (K)	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		γ_{EXP}
	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}	
cyclopentane									
300	5, 9 ₁	21, 0 ₁₅	5, 4 ₁	22, 2 ₁₅	4, 0 ₃	22, 5 ₁₇	4, 5 ₁	21, 3 ₁₅	21, 5
350	3, 0 ₁	14, 2 ₁₄	4, 1 ₁	14, 3 ₁₄	3, 1 ₂	14, 2 ₁₀	3, 4 ₁	14, 6 ₁₄	14, 8
400	3, 0 ₁	8, 9 ₁₅	2, 8 ₁	8, 7 ₁₅	2, 1 ₂	8, 9 ₁₆	2, 3 ₁	8, 7 ₁₅	8, 8
450	1, 4 ₂	4, 2 ₁₆	1, 2 ₂	4, 0 ₁₆	0, 9 ₂	3, 3 ₁₀	1, 0 ₂	3, 8 ₁₆	3, 8
cyclohexane									
300	6, 7 ₁	23, 9 ₂₅	5, 9 ₁	25, 2 ₂₅	4, 4 ₃	25, 9 ₂₈	5, 0 ₁	24, 2 ₂₅	24, 4
350	5, 0 ₁	17, 9 ₈	4, 8 ₁	18, 9 ₈	3, 5 ₅	19, 4 ₁₀	4, 0 ₁	18, 1 ₈	18, 5
400	3, 9 ₁	11, 5 ₁₂	3, 6 ₁	12, 6 ₁₂	2, 6 ₂	12, 8 ₁₃	3, 0 ₁	12, 0 ₁₂	12, 9
450	2, 7 ₁	8, 0 ₈	2, 5 ₁	8, 4 ₈	2, 1 ₂	8, 8 ₉	2, 1 ₁	8, 0 ₈	7, 9

28,0₁₂ mN.m^{-1} (OPLS), et 16,8₈ mN.m^{-1} (TraPPE) pour le cyclopentane et de 32,1₁₅ mN.m^{-1} (OPLS), et 22,1₉ mN.m^{-1} (TraPPE) pour le cyclohexane alors que les valeurs expérimentales correspondantes sont respectivement de 21,5 mN.m^{-1} et 24,4 mN.m^{-1} pour le cyclopentane et le cyclohexane. En utilisant le modèle AUA, les valeurs de tension superficielle moyennées sur les méthodes TA, IK, KB et KBZ sont de 21,8₁₉ mN.m^{-1} (cyclopentane) et 24,8₃₆ mN.m^{-1} (cyclohexane). Une rapide comparaison permet de retrouver ce qui a auparavant été établi par ces auteurs[109], c’est-à-dire que le modèle OPLS surestime la tension interfaciale d’environ 20% à 50%, et que le modèle TraPPE sous-estime celle-ci d’environ 20%. Ces résultats contrastent avec ceux obtenus avec le potentiel AUA-4 qui prédit correctement la tension superficielle.

6.4.2 Aromatiques

Les figures 6.7b et 6.7d montrent les enveloppes de phase du benzène et du toluène calculées à partir de simulation Monte Carlo GEMC et de simulation MC avec interface. Toutes les simulations utilisaient le potentiel AUA9s. Les valeurs expérimentales[94] sont indiquées à titre de comparaison.

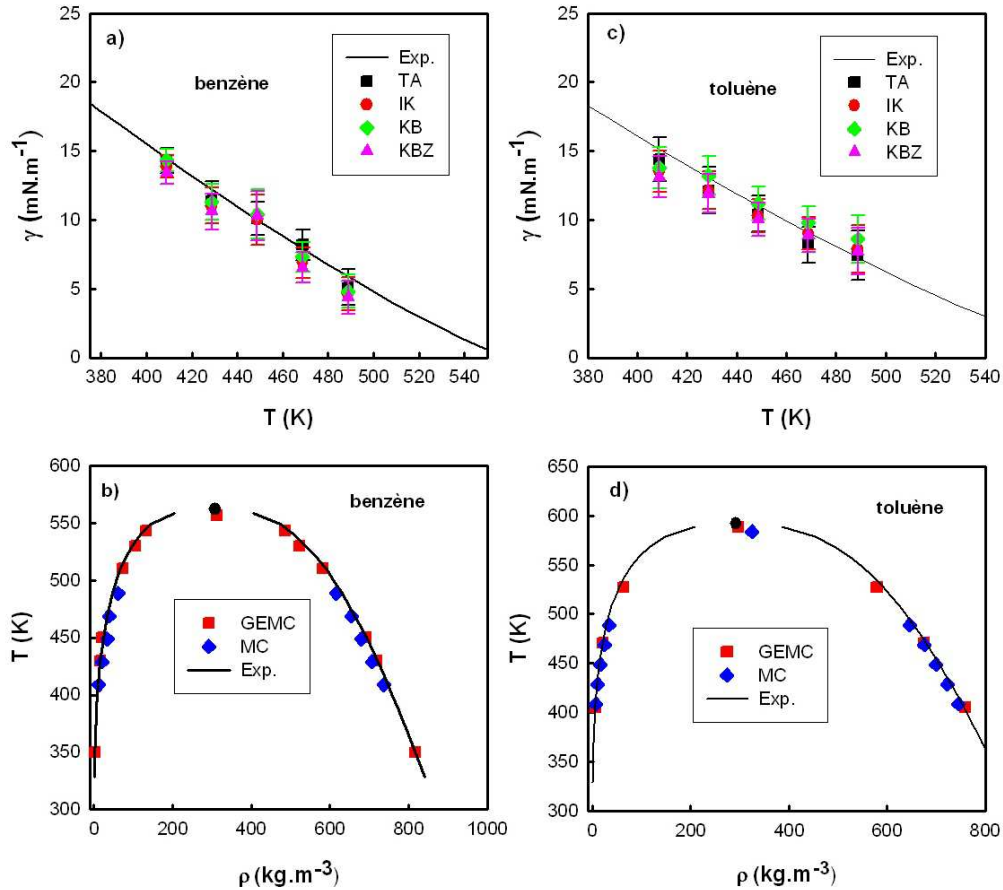


FIGURE 6.7 – Valeurs de tension superficielle d’équilibres liquide-vapeur de (a) benzène et (c) toluène en fonction de la température calculées à partir de différentes méthodes (KB, IK, TA et KBZ). Les molécules sont modélisées à l’aide du potentiel AUA9s. Enveloppes de phase du (b) benzène et du (d) toluène obtenues à partir de simulations MC. Les lignes continues représentent les valeurs expérimentales. Des valeurs issues de simulation GEMC sont indiquées à titre de comparaison.

Les diagrammes de phase obtenus sont en accord avec ceux déterminés expérimentalement ou par simulation GEMC. Les coordonnées du point cri-

tique calculées dans nos travaux et celles obtenues par simulation GEMC sont données dans le tableau 6.5. Des données expérimentales sont également présentées à titre de comparaison. Pour le benzène, la température critique est inférieure de 1% à la valeur expérimentale et la masse volumique critique présente un écart de 1,6% avec l'expérience. Pour le toluène, ces mêmes écarts sont de 1,5% et 10%. Ces résultats confirment que la méthodologie employée dans ce travail permet de reproduire correctement les masses volumiques co-existantes d'aromatiques.

Les valeurs de tension interfaciale calculées selon les différentes définitions (TA, IK, KB et KBZ) sont représentées en fonction de la température sur les figures 6.7a (benzène) et 6.7c (toluène). Ces figures démontrent que le modèle AUA9s permet d'obtenir une bonne reproduction de la dépendance de la tension superficielle pour les aromatiques en fonction de la température. L'écart moyen avec les valeurs expérimentales est inférieur à 10% pour le benzène, et inférieur à 6% pour le toluène, bien qu'on observe un écart supérieur à 20% à 488 K. Afin de pouvoir comparer le pouvoir prédictif des différents modèles, les tensions superficielles ont été calculées sur des systèmes identiques de benzène mais en utilisant les modèles AUA-4 (6 sites Lennard-Jones, pas de charges), AUA9s (6 sites Lennard-Jones, 3 sites électrostatiques) et UA-TraPPE (6 sites Lennard-Jones, pas de charges). Les résultats apparaissent sur la figure 6.8 et le tableau 6.7.

Les différents modèles polaires ou non-polaires donnent des résultats similaires. Une explication plausible consiste à dire que la contribution électrostatique représente moins de 10% de l'énergie totale[100] et donc que celle-ci peut être prise en compte de manière implicite dans le potentiel de Lennard-Jones.

Les valeurs de tension superficielle obtenues par simulation et par l'expérience s'accordant favorablement, il est maintenant intéressant de regarder de plus près l'amplitude des différentes contributions de la tension superficielle. Celles-ci sont données dans le tableau 6.8 pour le benzène et le toluène.

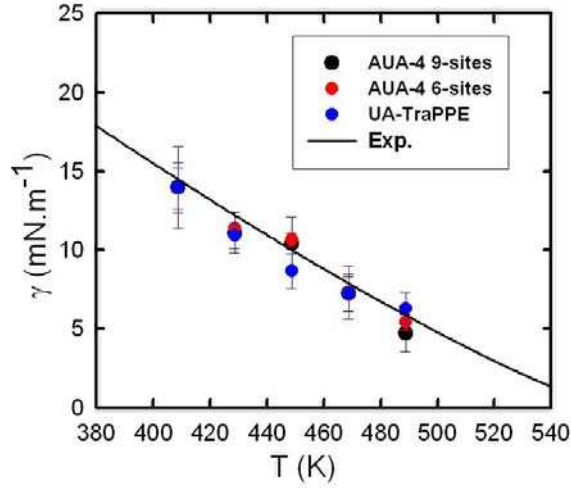


FIGURE 6.8 – Valeurs de tension superficielle de l’équilibre liquide-vapeur du benzène moyennées sur les définitions (IK, KB, TA et KBZ) en fonction de la température et du potentiel utilisé (UA- Trappe (6 sites Lennard-Jones), AUA-4 (6 sites Lennard-Jones) et AUA9s (6 sites Lennard-Jones et 3 sites électrostatiques)).

De plus, la figure 6.9 donne le profil des contributions Lennard-Jones, LRC, parties réelles et réciproques de la sommation d’Ewald de $p_N - p_T$ pour le benzène. On rappelle que toutes les simulations ont été effectuées à l’aide du potentiel AUA9s.

On notera dans le tableau 6.8 que la contribution électrostatique de la tension superficielle est du même ordre de grandeur que la contribution LRC. Selon la température, la somme de ces deux contributions peut excéder la contribution Lennard-Jones. De plus, alors que l’énergie électrostatique représente moins de 10% de l’énergie totale pour le benzène avec le modèle AUA9s, la contribution électrostatique de la tension superficielle peut atteindre 30% de la valeur totale. On remarque également que la contribution électrostatique vient très majoritairement de la partie réelle. Le terme réciproque $\gamma_{K,2}$ est positif alors que $\gamma_{K,1}$ est négatif. Ces deux parties sont du même ordre de grandeur, comme cela a été observé lors du calcul de la tension interfaciale d’équilibres liquide-vapeur de CO_2 et de H_2S [81]. La somme de toutes ces différentes contributions est représentée sur la figure 6.9e. L’intégrale du profil a été ajoutée pour démontrer l’équilibre mécanique de la

TABLE 6.7 – Comparaison de valeurs de tension superficielle de benzène (mN.m^{-1}) calculées en utilisant les potentiels UA-TraPPE [46], AUA-4 [59] et AUA-9s[99]. Les valeurs $\langle \gamma_{\text{LRC}} \rangle$ et $\langle \gamma_{\text{TOT}} \rangle$ ont été calculées en moyennant les résultats obtenus sur les définitions KB, IK, TA et KBZ.

	γ_{KB}	γ_{IK}	γ_{TA}	γ_{KBZ}	$\langle \gamma_{\text{LRC}} \rangle$	$\langle \gamma_{\text{TOT}} \rangle$	$\gamma_{\text{EXP.}}$
T = 408,7 K							
AUA9s	14, 3 ₈	13, 9 ₈	14, 3 ₉	13, 4 ₈	2, 5 ₁	14, 0 ₉	14, 5
UA-TraPPE	13, 3 ₁₆	13, 9 ₁₆	15, 3 ₁₆	13, 4 ₁₆	3, 4 ₁	14, 0 ₁₆	
AUA-4	13, 8 ₁₃	14, 4 ₁₃	14, 0 ₁₂	13, 5 ₁₃	4, 1 ₁	13, 9 ₁₃	
T = 428,7 K							
AUA9s	11, 3 ₁₃	11, 0 ₁₃	11, 4 ₁₄	10, 6 ₁₃	2, 3 ₁	11, 1 ₁₃	12, 2
UA-TraPPE	10, 6 ₈	11, 0 ₈	11, 4 ₈	10, 6 ₈	2, 7 ₁	10, 9 ₈	
AUA-4	11, 2 ₃	11, 4 ₃	11, 9 ₃	10, 9 ₃	3, 4 ₁	11, 4 ₃	
T = 448,7 K							
AUA9s	10, 4 ₁₈	10, 0 ₁₈	10, 9 ₁₂	10, 3 ₁₈	1, 8 ₁	10, 4 ₁₇	10, 0
UA-TraPPE	10, 7 ₁₂	10, 5 ₁₂	9, 7 ₈	10, 1 ₁₂	2, 1 ₁	10, 3 ₁₁	
AUA-4	10, 6 ₄	10, 7 ₄	11, 0 ₄	10, 3 ₄	1, 8 ₁	10, 7 ₄	
T = 468,7 K							
AUA9s	7, 3 ₁₁	6, 9 ₁₁	8, 2 ₁₁	6, 6 ₁₁	1, 8 ₁	7, 2 ₁₁	7, 9
UA-TraPPE	8, 0 ₁₂	7, 6 ₁₂	7, 8 ₁₁	7, 4 ₁₂	2, 3 ₁	7, 7 ₁₂	
AUA-4	7, 2 ₁₇	7, 3 ₁₇	7, 7 ₁₇	7, 0 ₁₇	2, 3 ₁	7, 3 ₁₇	
T = 488,7 K							
AUA9s	4, 8 ₁₂	4, 6 ₁₂	5, 1 ₁₃	4, 4 ₁₂	1, 3 ₁	4, 7 ₁₂	5, 9
UA-TraPPE	6, 5 ₁₁	6, 2 ₁₁	6, 3 ₇	6, 1 ₁₁	0, 9 ₁	6, 3 ₁₀	
AUA-4	5, 3 ₅	5, 5 ₅	5, 6 ₅	5, 2 ₅	1, 6 ₁	5, 4 ₅	

simulation. En effet, le fait que cette dernière présente un plateau au sein des phases gazeuses et liquides indique que le système est bien équilibré et

TABLE 6.8 – Différentes contributions de la tension superficielle (mN m^{-1}) : Lennard-Jones (γ_{LJ}), partie réelle (γ_{R}) et les deux termes ($\gamma_{\text{K},1}, \gamma_{\text{K},2}$) de la partie de l'espace réciproque de la contribution d'Ewald calculés en utilisant la définition d'Irving et Kirkwood . Le terme LRC (γ_{LRC}) et la valeur totale (γ_{TOT}) calculées à partir de la somme de toutes les contributions sont également indiqués. γ_{ELE} représente la somme de γ_{R} , $\gamma_{\text{K},1}$ et $\gamma_{\text{K},2}$.

T (K)	γ_{LJ}	γ_{LRC}	γ_{ELE}	γ_{R}	$\gamma_{\text{K},1}$	$\gamma_{\text{K},2}$	γ_{TOT}
benzène							
408,7	7,5	2,7	3,7	3,5	-0,3	0,5	13,9
448,7	3,1	2,0	3,0	2,9	-0,2	0,3	8,1
toluène							
408,7	7,6	2,5	3,4	3,2	-0,2	0,4	13,5
448,7	5,2	2,0	3,1	2,9	-0,3	0,5	10,3

que la phase liquide est suffisamment large pour stabiliser deux interfaces indépendantes.

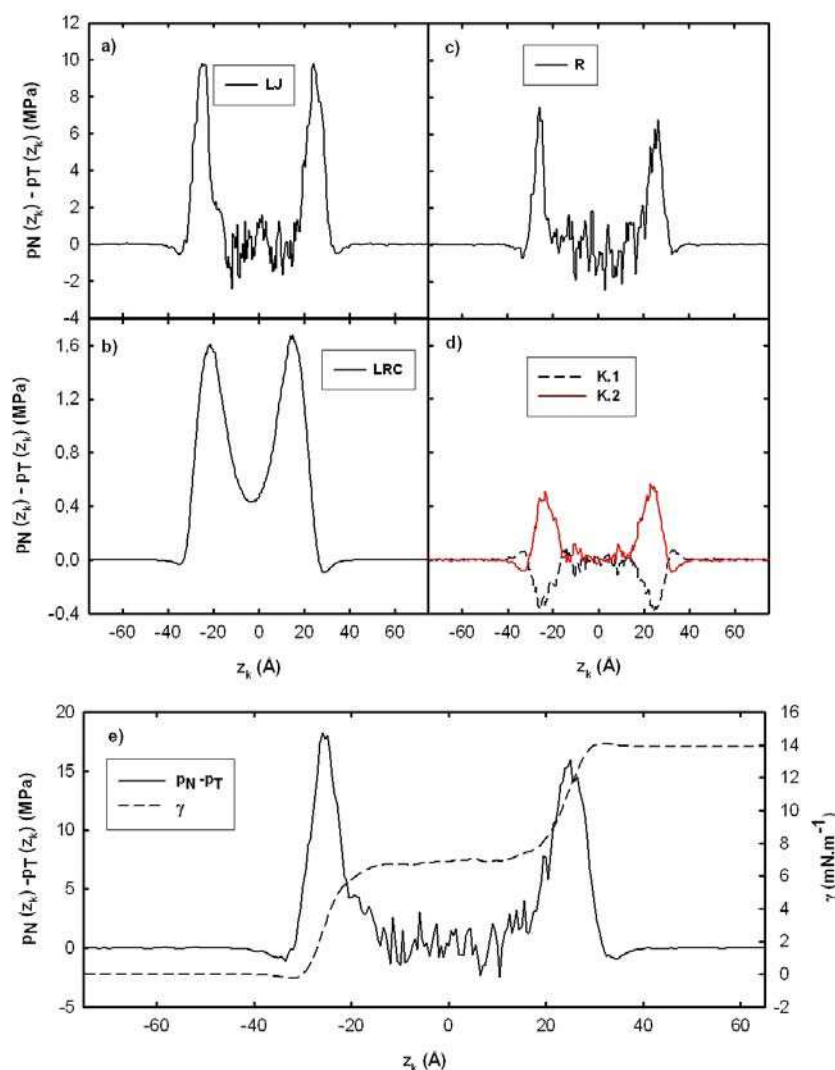


FIGURE 6.9 – Profil $p_N - p_T$ en MPa pour l'équilibre liquide-vapeur du benzène à 408,7 K réalisé à l'aide du potentiel AUA9s. La définition utilisée pour la tension superficielle est celle d'Irving et Kirkwood. Le profil de tension superficielle est décomposé selon chaque contribution : a) Lennard-Jones, b) correction à longue distance, c) partie réelle de la sommation d'Ewald, d) les deux termes de l'espace réciproque de la sommation d'Ewald. La figure e) donne le profil correspondant à la somme de toutes ces contributions et l'intégrale de ce profil, représentée sur l'axe de droite.

6.5 Conclusion

Les paramètres du potentiel AUA-4 pour les alcanes cycliques et les aromatiques n'ont pas été optimisés sur des valeurs de tension interfaciale. Ce-

pendant, nous avons établi que l'utilisation de ce potentiel permettait de reproduire des tensions superficielles en excellent accord avec l'expérience sur ces systèmes. Le modèle AUA semble être plus performant en matière de reproduction de cette propriété que ne le sont les modèles TraPPE et OPLS dans le cas des alcanes cycliques. Toutes les définitions utilisées pour le calcul de la tension superficielle conduisent systématiquement à des valeurs très proches entre elles.

La tension superficielle du benzène et du toluène a été calculée avec le potentiel AUA9s. Les résultats s'accordent favorablement avec l'expérience, mais aussi avec les valeurs calculées à partir du potentiel TraPPE. Aucune différence significative n'a été observée entre les modèles AUA-4 et AUA9s. Cela est en accord avec de précédentes études qui affirmaient que la prise en compte explicite des interactions électrostatiques dans le modèle AUA-4 ne permettrait pas de mieux reproduire les propriétés d'équilibre pour le benzène et le toluène. Quand ces interactions sont considérées dans le modèle, elles contribuent pour moins de 10% de l'énergie totale, mais à plus de 30% de la tension superficielle totale.

Les enveloppes de phases calculées ont été comparées à celles obtenues par simulation GEMC. Les résultats sont semblables dans les deux cas. Cela nous mène à penser que la reproduction de masses volumiques coexistantes semble être un élément capital pour arriver par la suite à prévoir des tensions superficielles précises.

Tension interfaciale de mélanges binaires à hautes température et pression

7.1 Introduction

LES tensions interfaciales des systèmes hydrocarbure-eau jouent un rôle important dans le domaine pétrolier, et plus précisément dans celui de l'exploration-production. La pression capillaire entre une phase riche en eau et une phase riche en hydrocarbure en milieu poreux est une grandeur d'intérêt important pour l'industrie pétrolière. La pression capillaire étant liée à la tension interfaciale, la connaissance de cette dernière dans des conditions de réservoirs devient primordiale. Alors que les mesures expérimentales de tension interfaciale méthane-eau montrent des incohérences parmi les valeurs disponibles[110, 111, 112, 113], un certain nombre de modèles empiriques ont été développés pour modéliser la tension interfaciale. La théorie des parachors permet de bonnes reproductions de la tension interfaciale d'interfaces liquide-vapeur d'hydrocarbures mais n'est pas appropriée pour les systèmes contenant de l'eau. Récemment, Shah et Broseta[114] ont proposé une méthode basée sur la théorie du gradient et utilisent cette approche pour calculer la tension interfaciale entre l'eau et les fluides non-polaires. Ces données générées permettent une comparaison directe avec la tension interfaciale calculée afin de tester la capacité de la simulation moléculaire à reproduire

l'évolution de la tension interfaciale méthane-eau avec la pression. De plus, Chiquet *et al.*[6] sont parvenus à déterminer des tensions interfaciales de mélanges $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Pour ces deux études, les tensions interfaciales ont été déterminées à des pressions et températures élevées, des conditions proches de celles qui règnent dans les formations géologiques. Shah et Broseta[114], ainsi que Chiquet *et al.*[6] sont parvenus à reproduire la dépendance de la tension interfaciale de systèmes gaz acides-eau en fonction de la pression. A notre connaissance, ce sont les premiers travaux qui essaient de reproduire de telles propriétés.

Des travaux récents [79, 81] ont établi que l'évolution de la tension superficielle avec la température était bien reproduite par simulation Monte Carlo avec présence explicite de l'interface pour les systèmes suivants : eau, dioxyde de carbone et sulfure d'hydrogène. Suite à ces résultats intéressants, nous avons envisagé la simulation de systèmes plus complexes tels que des systèmes binaires comme $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$, mais aussi $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$. La figure 7.1 montre un exemple de configuration de mélange binaire méthane-eau.

7.2 Méthodologie

7.2.1 Ensemble statistique

Arriver à reproduire par simulation la dépendance à la pression d'une tension interfaciale de système binaire requiert de se poser des questions fondamentales concernant le choix de l'ensemble statistique approprié et l'utilisation de corrections à longue distance pour des mélanges. La plupart des simulations de systèmes binaires réalisées jusqu'à maintenant ont été menées dans l'ensemble NVT[115]. Certaines ont reproduit des valeurs de tensions interfaciales d'hydrocarbures en présence d'eau, d'autres ont servi à décrire la structure de la zone interfaciale. Il semble qu'une seule étude[116] ait tenté de reproduire l'évolution de la tension interfaciale avec la pression. Les auteurs se sont concentrés sur l'étude d'un mélange azote-alcane à partir de simulations moléculaires canoniques. Dans ces simulations, le volume de la

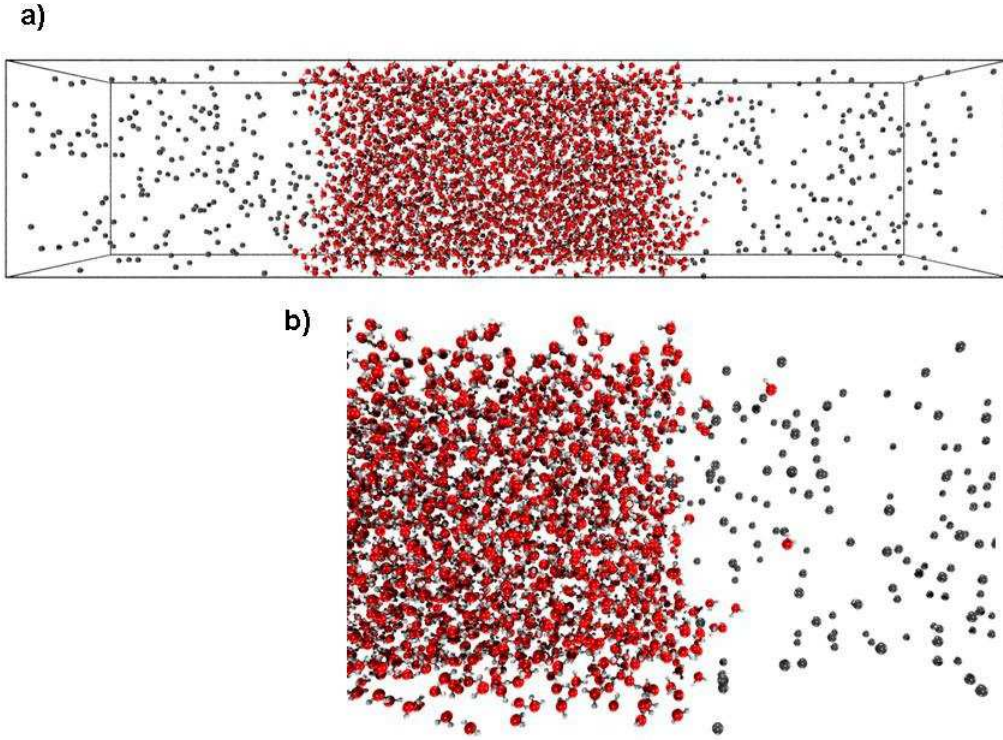


FIGURE 7.1 – (a) Configuration d'un mélange méthane-eau à $T = 373,15$ K et $p = 10$ MPa. (b) Agrandissement sur l'une des régions interfaciales.

boîte devait être ajusté manuellement durant l'équilibration pour arriver à obtenir les densités coexistantes et la pression. D'autre part, cette dernière grandeur étant un résultat de la simulation, il faudrait tatonner pour arriver à une valeur de pression proche de celle de l'expérience. Par conséquent, de telles simulations NVT ne peuvent pas être considérées comme un outil de prévision efficace pour la tension interfaciale. Elles ne peuvent décrire la courbe $\gamma=f(p)$ sans la connaissance préalable des compositions des phases.

Une solution consiste à effectuer les simulations dans l'ensemble statistique Np_NAT où p_N est la pression normale et A l'aire de l'interface. Dans cet ensemble, la dimension L_z de la boîte peut fluctuer au cours de la simulation et aucune connaissance des densités coexistantes n'est requise. En utilisant une telle approche, il devient possible de simuler un système binaire à différentes pressions sans connaître les densités des phases bulk. D'autre part,

cet ensemble statistique respecte les caractéristiques d'un système hétérogène avec présence explicite de l'interface, dans la mesure où la composante de la pression normale aux interfaces est constante selon l'axe z alors que la composante tangentielle de la pression est négative dans les zones interfaciales (Figure 7.2).

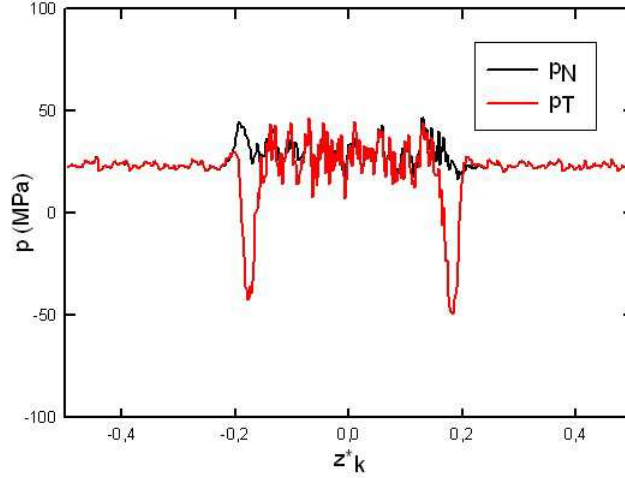


FIGURE 7.2 – Profils des composantes normale et tangentielle de la pression pour un système méthane-eau à $p = 20$ MPa et $T = 373$ K.

Dans un système constitué de N particules identiques de masse m définies par leurs coordonnées \mathbf{r}^N et leur moment \mathbf{p}^N , l'énergie libre de Gibbs G est reliée à la fonction de partition Q_{Np_NAT} par l'expression suivante :

$$G = -k_B T \ln Q_{Np_NAT} \quad (7.1)$$

$$= -k_B T \ln \left(\frac{1}{\Lambda^{3N} N! V_o} \int \int d\mathbf{r}^N dV \exp \left(-\frac{U(\mathbf{r}^N) + p_N V}{k_B T} \right) \right) \quad (7.2)$$

où V_o est une unité de volume arbitraire qui rend la fonction de partition sans dimension, \mathbf{r}^N est l'énergie potentielle et p_N est la pression normale du système. Λ est la longueur d'onde de de Broglie. La tension interfaciale γ est définie comme la dérivée de l'énergie libre par rapport à l'aire de l'interface A :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{Np_{NAT}} = -k_B T \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial A} \right)_{Np_{NAT}} \quad (7.3)$$

$$\gamma = \left\langle \left(\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial A} \right) + p_N \left(\frac{\partial V}{\partial A} \right) \right\rangle_{Np_{NAT}} \quad (7.4)$$

Le calcul du second terme de l'équation 7.4 nécessite la dérivée du volume par rapport à A :

$$dV = L_z dA + A dL_z = \left(\frac{\partial V}{\partial A} \right)_{L_z} dA + \left(\frac{\partial V}{\partial L_z} \right)_A dL_z \quad (7.5)$$

avec

$$\left(\frac{\partial V}{\partial A} \right)_{L_z} = L_z \quad \text{and} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial L_z} \right)_A = A \quad (7.6)$$

Les dérivées partielles des variables V , A et L_z correspondent aux équations suivantes :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial A} \right)_{L_z} \cdot \left(\frac{\partial L_z}{\partial V} \right)_A \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial L_z} \right)_V = -1 \quad (7.7)$$

Etant donné que le terme $\left(\frac{\partial V}{\partial A} \right)_A$ est nul, on arrive à l'expression suivante pour la tension interfaciale :

$$\gamma_{Np_{NAT}} = \left\langle \left(\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial A} \right)_A \right\rangle \quad (7.8)$$

$$= \left\langle \left(\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial A} \right)_{L_z} + p_N L_z \right\rangle \quad (7.9)$$

7.2.2 Vérification de l'ensemble statistique

Equilibre thermique

Afin de s'assurer de l'équilibre de nos systèmes, un certain nombre de vérifications s'imposent. Tout d'abord, il est important de s'assurer que la température calculée correspond bien à la température imposée au cours de la simulation. Pour cela, on va calculer la température configurationnelle. Celle-ci sera obtenue sous la forme d'un profil selon l'axe normal à l'interface de façon à s'assurer que la température est la même en tout point du système.

Dans le cas d'un système présentant une hétérogénéité selon l'axe z , on accède à la température configurationnelle via l'expression :

$$k_B T_{\text{conf}}(z_k) = \frac{\left\langle \sum_{i=1, i \in k}^N \mathbf{F}_i^2 \right\rangle}{\left\langle - \sum_{i=1, i \in k}^N \left(\frac{\partial F_{ix}}{\partial r_{ix}} + \frac{\partial F_{iy}}{\partial r_{iy}} + \frac{\partial F_{iz}}{\partial r_{iz}} \right) \right\rangle} \quad (7.10)$$

où r_{ix} , r_{iy} et r_{iz} sont les coordonnées cartésiennes de \mathbf{r}_i . N représente le nombre de molécules dans le système. \mathbf{F}_i est la force intermoléculaire sur la molécule i agissant sur le centre de masse de la molécule \mathbf{r}_i et s'exprime de la façon suivante :

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} = \sum_{j \neq i}^N \sum_{a=1}^{n_i} \sum_{b=1}^{n_j} (\mathbf{f}_{iajb}) \quad (7.11)$$

où n_i et n_j sont respectivement le nombre de centres de force dans les molécules i et j .

La figure 7.3a montre un profil de température configurationnelle à 20 MPa obtenu pour un mélange eau-méthane à 373,15 K. Ce profil est plutôt plat dans la phase liquide, mais est beaucoup plus bruité dans la phase gazeuse, la faute à une statistique moins bonne due au plus faible nombre de molécules. Néanmoins, ce profil nous permet de vérifier que la température calculée correspond bien à la température imposée au cours de la simulation puisque l'on calcule 378 ± 8 K pour une température imposée de 373 K. A noter que tous les profils sont exprimés en coordonnée réduite $z_k^* = z_k/L_z$, la dimension L_z étant une grandeur fluctuante durant la simulation.

Equilibre mécanique

La figure 7.3b correspond aux profils de pression pour chaque contribution selon l'axe z . La pression imposée (20 MPa) est également tracée à titre de valeur de référence. La pression totale correspond à la somme des

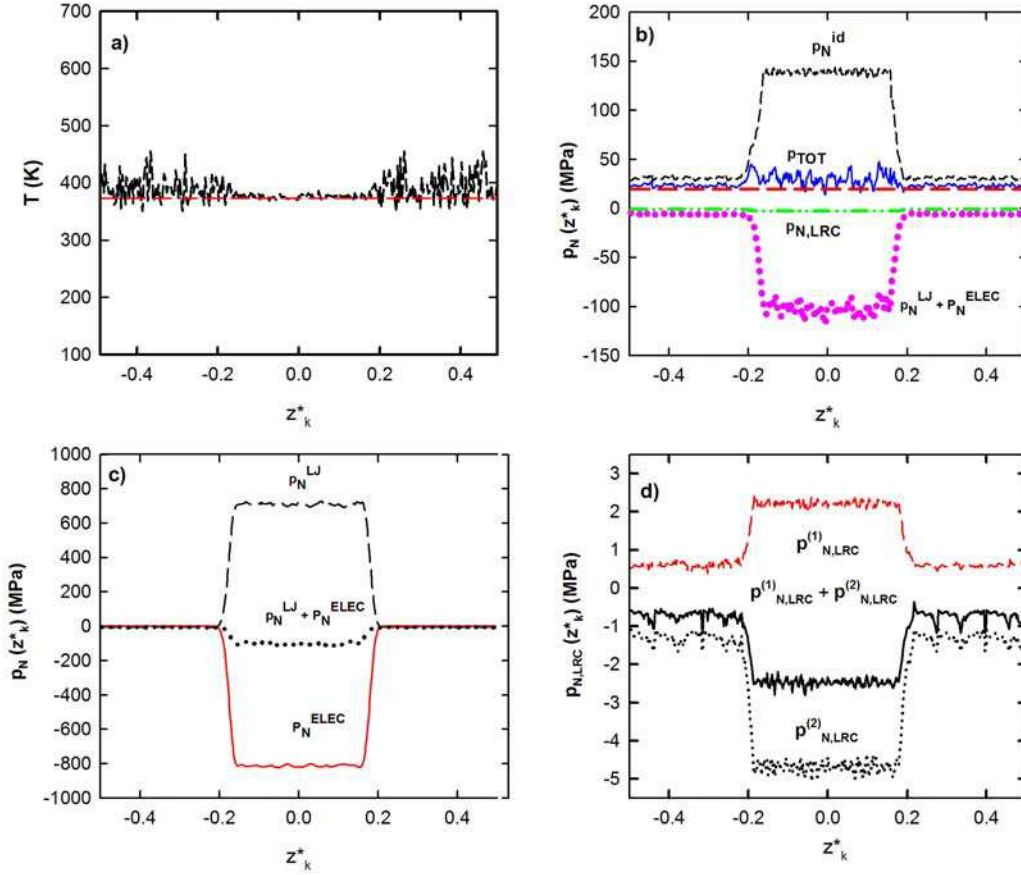


FIGURE 7.3 – (a) Profil de température configurationnelle d'un mélange eau-méthane à $T = 373,15$ K et $p = 20$ MPa. (b) Profils de composantes de la pression normale pour un mélange eau-méthane à $T = 373,15$ K et $p = 20$ MPa. (c) Profils des contributions Lennard-Jones, électrostatiques et de leur somme de la pression normale pour un mélange eau-méthane. (d) Profils des contributions LRC1, LRC2 et de leur somme de la pression normale pour un mélange eau-méthane à $T = 373,15$ K et $p = 20$ MPa.

contributions suivantes : la pression idéale ($\rho k_B T$), la partie LRC, la partie Lennard-Jones et la contribution électrostatique. Cette dernière inclue la partie réelle et les termes de l'espace réciproque de la sommation d'Ewald. L'un des résultats les plus importants de cette étude est la vérification que la pression totale calculée est bien en accord avec la pression imposée dans les critères d'acceptation. Dans la phase liquide, le profil de la pression est plus bruité, mais c'est un comportement attendu dans le cas d'échantillonnage

de configurations d'une phase liquide. La figure 7.3c détaille les contributions Lennard-Jones et électrostatique de la pression sous forme de profils selon l'axe normal aux interfaces. Comme attendu en ce qui concerne les contributions énergétiques, nous obtenons une contribution positive pour la pression pour la partie Lennard-Jones et une négative pour l'électrostatique. Les deux contributions LRC sont représentées figure 7.3d. Elles sont beaucoup plus faibles que les autres contributions mais ne sont pas négligeables par rapport à la pression imposée (20 MPa). La pression moyenne calculée est de 23 ± 2 MPa, pour une pression imposée de 20 MPa, ce qui signifie que nos systèmes vérifient globalement la pression normale imposée.

7.2.3 Potentiel

L'eau, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène sont modélisés respectivement selon les modèles TIP4P/2005[117], EPM2[118] (Harris and Yung), et Kristof et Liszi [119]. Pour le méthane, les paramètres de Möller[86] ont été utilisés. Les détails de ces modèles sont présentés dans le tableau 7.1.

TABLE 7.1 – Détails des modèles utilisés pour H₂O [117], CO₂ [118] et H₂S [119]. k_B est la constante de Boltzmann.

TIP4P/2005 H ₂ O [117]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	Charge (e)
O	3,1589	93,2	0
H	0	0	0,5564
M	0	0	-1,1128
Distance OH / (Å)			0,9572
Angle H-O-H / (deg)			104,52
Distance OM / (Å)			0,1546
EPM2 CO ₂ [118]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	Charge (e)
C	2,757	28,129	+0,6512
O	3,033	80,507	-0,3256
Distance C=O / (Å)			1,149
Angle O=C=O / (deg)			180
H ₂ S [119]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	Charge (e)
S	3,73	250	0,40
H	0	0	0,25
M	0	0	-0,90
Distance SH / (Å)			1,340
Angle H-S-H / (deg)			92
Distance SM / (Å)			0,1862
CH ₄ Möller [86]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	
CH ₄	3,7327	149,92	0

7.3 Calcul de la tension interfaciale

Le calcul de la tension interfaciale à partir d'une simulation avec présence explicite de l'interface peut être mené en utilisant une approche mécanique ou thermodynamique. La définition de Kirkwood et Buff[74, 120, 121, 122] peut être appliquée à un système binaire. Cependant, les corrections à longue distance[75] de la tension interfaciale utilisées habituellement avec cette expression ne sont pas valables pour un mélange. Dans ce chapitre, nous les remplacerons par l'expression proposée par Mecke et Winkelmann [123]. Il convient donc de définir les formules opérationnelles permettant le calcul de la tension interfaciale et de ses corrections à longue distance pour des mélanges binaires.

7.3.1 Corrections de l'énergie configurationnelle dans le cas d'un mélange binaire

Nos systèmes étant hétérogènes selon l'axe z (axe normal à l'interface), les corrections à longue distance de l'énergie de dispersion-répulsion sont calculées en fonction de z_k . Pour cela, les boîtes de simulations sont découpées en tranches d'épaisseur δz et l'énergie de correction est calculée dans chacune d'entre elles. L'énergie de correction totale U_{LRC} est ensuite obtenue en sommant les contributions de toutes ces tranches, et est ajoutée dans l'énergie totale du système utilisée pour l'algorithme de Metropolis. Les équations[68] permettant d'accéder à la valeur locale de l'énergie de correction sont les suivantes :

$$U_{\text{LRC}} = \sum_{i=1}^{N_z} u_{\text{lrc}}(z_k) = \sum_{i=1}^{N_z} \left(u_{\text{lrc}}^{(1)}(z_k) + u_{\text{lrc}}^{(2)}(z_k) \right) \quad (7.12)$$

où N_z est le nombre total de tranches de la boîte de simulation. Dans le cas de mélanges contenant N_C composants, $u_{\text{lrc}}(z_k)$ [124] devient :

$$u_{\text{lrc}}(z_k) = \sum_{i=1}^{N_C} N_i(z_k) u_{i,\text{lrc}}(z_k) = N(z_k) \sum_{i=1}^{N_C} x_i(z_k) u_{i,\text{lrc}}(z_k) \quad (7.13)$$

où $N_i(z_k)$ et $N(z_k)$ sont respectivement le nombre de molécules du composant i et le nombre total de molécules dans la tranche k . $x_i(z_k)$ est la fraction molaire de l'espèce i dans la tranche k . Les expressions $u_{\text{lr}}^{(1)}(z_k)$ et $u_{\text{lr}}^{(2)}(z_k)$ pour un mélange binaire sont définies de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
u_{\text{lr}}^{(1)}(z_k) &= \frac{8\pi}{3} \rho(z_k)^2 V_s \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} x_i(z_k) x_j(z_k) \\
&\quad \sum_{a=1}^{n_i} \sum_{b=1}^{n_j} \epsilon_{ab} \left[1/3 \left(\frac{\sigma_{ab}^{12}}{r_c^9} \right) - \left(\frac{\sigma_{ab}^6}{r_c^3} \right) \right] \\
u_{\text{lr}}^{(2)}(z_k) &= \pi \rho(z_k) V_s \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} x_i(z_k) \int_{r_c}^{\infty} dr \\
&\quad \int_{-r}^r d\Delta z \sum_{i=1}^{N_s} [\rho_j(z_{k+i}) - \rho_j(z_{k+i-1})] r U_{\text{ij,LJ}}(r)
\end{aligned} \tag{7.14}$$

où $\rho_j(z_k)$ et V_s sont respectivement la masse volumique du composant j et le volume de la tranche k . Δz correspond à la différence $z - z_k$, N_s étant le nombre de tranches entre z et z_k . r_c est le rayon de coupure (fixé à 12Å pour toutes les simulations), $U_{\text{ij,LJ}}(r)$ est l'énergie intermoléculaire entre deux centres de force de deux molécules i et j séparées d'une distance r .

7.3.2 Méthode de Kirkwood-Buff (KB)

L'expression de Kirkwood et Buff (KB) pour les mélanges binaires est la suivante :

$$\gamma_{\text{KB}} = \frac{1}{2A} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \sum_{a=1}^{n_i} \sum_{b=1}^{n_j} \frac{\mathbf{r}_{\text{ij}} \cdot \mathbf{r}_{\text{iajb}} - 3z_{ij} \cdot z_{iajb}}{2r_{iajb}} \frac{dU(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \right\rangle \tag{7.15}$$

où N est le nombre total de molécules. n_i et n_j sont respectivement le nombre de molécules de types a et b , et A est l'aire de l'interface.

Les corrections à longue distance associées à cette expression sont définies de la sorte :

$$\gamma_{\text{KB,LRC}} = \frac{1}{2A} \sum_{i=1}^{N_z} \gamma_{\text{KB,LRC}}(z_k) \quad (7.16)$$

$$= \frac{1}{2A} \sum_{i=1}^{N_z} (\gamma_{\text{KB,LRC}}^A(z_k) + \gamma_{\text{KB,LRC}}^B(z_k)) \quad (7.17)$$

où

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{KB,LRC}}^A(z_k) = & -24\pi \int_{r_c}^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta \left[2 \left(\frac{1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r} \right)^6 \right] \\ & r^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) \sin \theta \rho_A(z_k + r \cos \theta) \\ & - 24\pi \int_{r_c}^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta \frac{\epsilon_{AB}}{\epsilon_A} \frac{\sigma_A}{\sigma_{AB}} \\ & \left[2 \left(\frac{\sigma_{AB}/\sigma_A}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}/\sigma_A}{r} \right)^6 \right] r^2 \\ & \times (1 - 3 \cos^2 \theta) \sin \theta \rho_B(z_k + r \cos \theta) \end{aligned} \quad (7.18)$$

et

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{KB,LRC}}^B(z_k) = & -24\pi \int_{r_c}^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta \frac{\epsilon_{AB}}{\epsilon_A} \frac{\sigma_A}{\sigma_{AB}} \\ & \left[2 \left(\frac{\sigma_{AB}/\sigma_A}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}/\sigma_A}{r} \right)^6 \right] r^2 \\ & \times (1 - 3 \cos^2 \theta) \sin \theta \rho_A(z_k + r \cos \theta) \\ & - 24\pi \int_{r_c}^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta \frac{\epsilon_B}{\epsilon_A} \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \\ & \left[2 \left(\frac{\sigma_B/\sigma_A}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_B/\sigma_A}{r} \right)^6 \right] r^2 \\ & \times (1 - 3 \cos^2 \theta) \sin \theta \rho_B(z_k + r \cos \theta) \end{aligned} \quad (7.19)$$

On notera que cette expression ne s'applique pas aux mélanges contenant trois composés, elle peut être uniquement appliquée aux systèmes binaires.

7.3.3 Méthode d'Irving-Kirkwood (IK)

La définition d'Irving et Kirkwood[76] (IK) reste valable pour les systèmes binaires.

$$\gamma_{\text{IK}} = \frac{1}{2} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} (p_{\text{N}}(z_k) - p_{\text{T}}(z_k)) dz \quad (7.20)$$

L'expression utilisée pour les corrections à longue distance associées à la définition d'Irving-Kirkwood est celle de Guo et Lu[68] :

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{IK,LRC}}(z_k) = & \frac{\pi}{2} \rho(z_k) \frac{V_s}{A} \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} x_i(z_k) \int_{r_c}^{\infty} dr \int_{-r}^r d\Delta z \\ & \sum_{i=1}^{N_s} [\rho_j(z_{k+i}) - \rho_j(z_{k+i-1})] \frac{dU_{\text{ij,LJ}}}{dr} [r^2 - 3(\Delta z)^2] \end{aligned} \quad (7.21)$$

Cette expression s'avère intéressante dans la mesure où elle va nous permettre d'obtenir des profils de contribution LRC de la tension interfaciale selon l'axe normal à l'interface.

7.3.4 Version locale de la méthode de Kirkwood-Buff (KBZ)

Nous avons vu au cours du chapitre 3 une expression[79] dérivée de celle de Kirkwood-Buff permettant d'obtenir une valeur locale de la tension interfaciale. Cette expression opérationnelle est obtenue à partir de la dérivée du potentiel par rapport à la surface de l'interface et est repertoriée sous l'acronyme KBZ dans ce manuscrit. L'expression de la méthode KBZ dans l'ensemble statistique Np_NAT est la suivante :

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{KBZ}} &= \left\langle \frac{\partial U}{\partial A} \right\rangle_0 = \sum_k^{N_s} \left\langle \frac{\partial U_{z_k}}{\partial A} \right\rangle_0 \\ &= \sum_k^{N_s} \gamma_{\text{KBZ}}(z_k) \\ &= \sum_k^{N_s} (\gamma_{\text{KBZ}}^{\text{LJ}}(z_k) + \gamma_{\text{KBZ}}^{\text{ELE}}(z_k)) \end{aligned} \quad (7.22)$$

Après simplification, $\gamma_{\text{KBZ}}^{\text{LJ}}(z_k)$ peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\gamma_{\text{KBZ}}^{\text{LJ}}(z_k) = - \sum_{i \in k} \sum_a \sum_{j \neq i} \sum_b \frac{1}{r_{iajb}} A(\mathbf{r}_{iajb}, \mathbf{r}_{ij})$$

$$\frac{48\epsilon_{ij}}{r_{iajb}} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{iajb}} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{iajb}} \right)^6 \right] \quad (7.23)$$

L'expression finale de la contribution électrostatique de la méthode KBZ dans l'ensemble $Np_{\text{N}}AT$ est donnée par l'équation (7.24).

$$\gamma_{\text{KBZ}}^{\text{ELE}}(z_k) = \sum_{i \in k} \sum_a \left\{ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \sum_b -q_{ia}q_{jb} \frac{1}{r_{iajb}} A(\mathbf{r}_{iajb}, \mathbf{r}_{ij}) \right.$$

$$\left[\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}r_{iajb}} \exp(-(\alpha^2 r_{iajb}^2)) + \frac{\text{erfc}(\alpha r_{iajb})}{r_{iajb}^2} \right]$$

$$+ \frac{1}{V\epsilon_0} \sum_{h \neq 0} Q(h) \text{Im} \left\{ \left(\sum_i \sum_a \left[-(\mathbf{r}_i)_x \frac{\pi l}{2(L_x)^3} - (\mathbf{r}_i)_y \frac{\pi m}{2(L_y)^3} \right] \right. \right.$$

$$\left. \left. + A(\mathbf{h}, \mathbf{r}_{ia}) \right) \left(\exp(-i\mathbf{h}\mathbf{r}_{ia}) \right) \left(\sum_i \sum_a \exp(i\mathbf{h}\mathbf{r}_{ia}) \right) \right\}$$

$$+ \frac{1}{2V} \sum_{h \neq 0} \left[\frac{2\pi^2 l^2}{(L_x)^4} + \frac{2\pi^2 m^2}{(L_y)^4} \right] \frac{1}{h^4}$$

$$\exp\left(-\frac{h^2}{4\alpha^2}\right) \left[\frac{h^2}{4\alpha^2} + 1 \right] S(\mathbf{h})S(-\mathbf{h}) \quad (7.24)$$

Im étant la partie imaginaire de la variable complexe, et la fonction $A(\mathbf{u}, \mathbf{v})$ étant définie de la façon suivante :

$$A(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = \left((\mathbf{u})_x \frac{(\mathbf{v})_x}{4L_x^2} + (\mathbf{u})_y \frac{(\mathbf{v})_y}{4L_y^2} \right) \quad (7.25)$$

Les expressions permettant d'obtenir une valeur locale de la tension interfaciale ($\gamma_{\text{TA}}(z_k)$, $\gamma_{\text{KBZ}}(z_k)$ et $\gamma_{\text{IK}}(z_k)$) peuvent être comparées entre elles afin de vérifier la justesse des profils de tension interfaciale obtenus.

L'expression des corrections à longue distance associées à la méthode KBZ est la suivante :

$$\begin{aligned}
\gamma_{\text{KBZ,LRC}}(z_k) &= \pi \rho(z_k) \frac{V_s}{2A} \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} x_i(z_k) \int_{r_c}^{\infty} dr \\
&\times \int_{-r}^r d\Delta z [\rho_j(z) - \rho_j(z_k)] \left(\frac{r^2 - 3(\Delta z)^2}{r} \right) \\
&\left(U_{\text{ij,LJ}}(r) + r \frac{\partial U_{\text{ij,LJ}}(r)}{\partial r} \right)
\end{aligned} \tag{7.26}$$

7.3.5 Méthode de Test-Area (TA)

La méthode Test-Area[80] consiste à perturber l'aire de l'interface et à calculer la variation d'énergie libre résultant de cette perturbation afin d'obtenir la tension interfaciale. On obtient au final la tension interfaciale via l'expression :

$$\gamma_{\text{TA}} = \sum_k \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{\Delta A} \ln \left\langle \exp \left(-\frac{\left(U^{(A+\Delta A)}(z_k, \mathbf{r}^N) - U^{(A)}(z_k, \mathbf{r}^N) \right)}{k_B T} \right) \right\rangle_{k,A} \tag{7.27}$$

L'expression suivante permet d'obtenir les corrections à longue distance associées à la méthode Test-Area :

$$\begin{aligned}
\gamma_{\text{TA,LRC}} &= \sum_k^{N_s} \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{\Delta A_\xi} \ln \left\langle \exp \left(-\frac{(u_{\text{LRC}}^{(2),(A+\Delta A)}(z'_k)) - (u_{\text{LRC}}^{(2),(A)}(z_k))}{k_B T} \right) \right\rangle_0 \\
&= \sum_k^{N_s} \gamma_{\text{LRC}}(z_k)
\end{aligned} \tag{7.28}$$

7.3.6 Convergence de la tension interfaciale

Afin de s'assurer de la validité de nos résultats, il faut tout d'abord vérifier la convergence de la tension interfaciale. La figure 7.4 donne l'évolution de la tension interfaciale en fonction du nombre de cycles effectués au cours de la simulation. On remarque grâce à l'agrandissement sur la figure 7.4 que la tension interfaciale converge très bien, et que la diminution attendue de la tension interfaciale avec l'augmentation de la pression est bien reproduite.

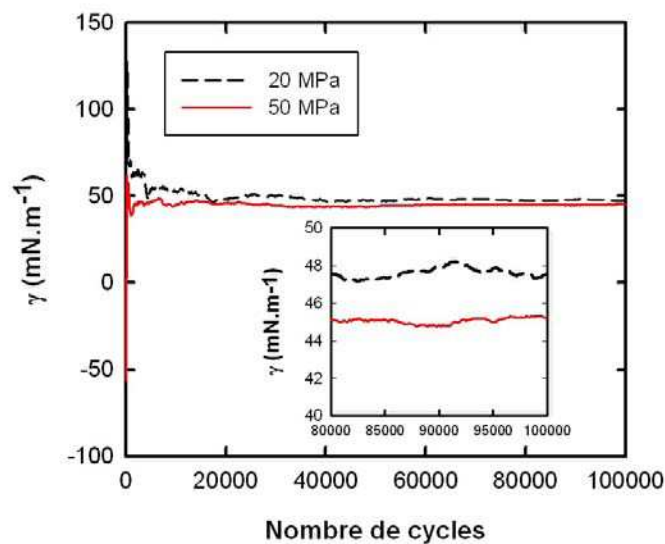


FIGURE 7.4 – Tension interfaciale moyenne d'un système méthane-eau calculée à partir de la définition IK en fonction du nombre de cycles et à deux pressions différentes. L'agrandissement montre l'évolution de la tension interfaciale moyenne sur les 20000 derniers cycles.

La figure 7.5 montre un profil de tension interfaciale calculé selon la définition IK. Tout d'abord, on constate que les deux pics situés au niveau des interfaces sont symétriques et qu'aucune contribution n'est relevée au sein des phases bulk malgré quelques fluctuations dans la phase liquide. De plus, l'intégrale de ce profil confirme le fait que les phases bulk ne contribuent pas à la tension interfaciale car un plateau est observé au niveau de celles-ci. Les deux interfaces sont indépendantes et symétriques.

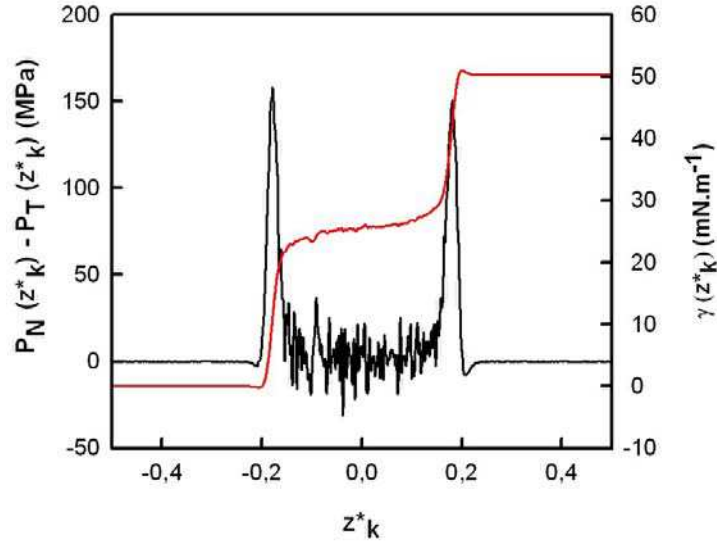


FIGURE 7.5 – Profil de $p_N - p_T$ avec son intégrale (axe de droite) pour un système méthane-eau à $p = 10$ MPa et $T = 373$ K.

7.3.7 Représentation des γ_{LRC}

Dans les chapitres précédents, ainsi que dans des travaux antérieurs[64, 69, 73], il avait été démontré sur des systèmes d’alcanes que les contributions à longue distance pouvait représenter jusqu’à 30% de la valeur totale de la tension superficielle en prenant une valeur de rayon de coupure similaire à celle utilisée lors des simulations GEMC. Il a également été montré que cette contribution devenait plus faible dans le cas de systèmes comportant des interactions électrostatiques[81]. Dans la plupart des simulations de mélanges binaires, les corrections à longue distance de la tension interfaciale ne sont pas prises en considération[116, 115] du fait de la difficulté à les estimer. Les résultats obtenus pour le mélange méthane-eau montrent que la contribution LRC représente moins de 2% de la valeur totale de la tension interfaciale (voir tableau 7.2). La figure 7.6 montre la décomposition des corrections à longue distance calculées à partir de l’équation 7.21 en quatre contributions (méthane-méthane, méthane-eau, eau-méthane, eau-eau). Les contributions sont négatives pour méthane-eau ($-3,9 \text{ mN.m}^{-1}$) et eau-méthane ($-1,9 \text{ mN.m}^{-1}$). Inversement, elles sont positives pour eau-eau ($6,6 \text{ mN.m}^{-1}$) et méthane-méthane ($0,3 \text{ mN.m}^{-1}$). On en déduit que ces

contributions se compensent et conduisent au final à une valeur totale de γ_{LRC} assez faible.

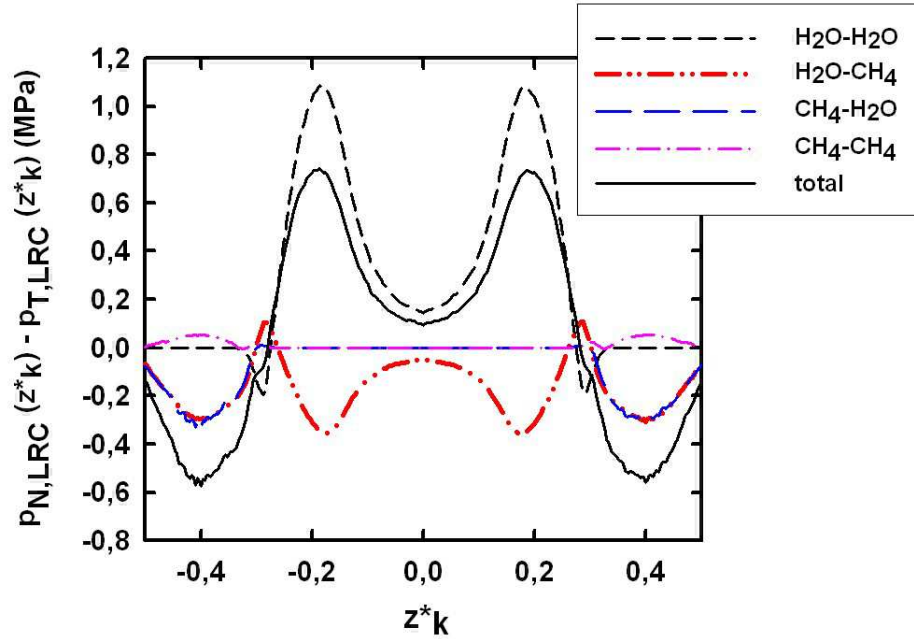


FIGURE 7.6 – Profil de corrections à longue distance $p_{N,LRC}-p_{T,LRC}$ du mélange méthane-eau, à $p = 1$ MPa et $T = 373$ K, calculé à partir de la définition IK en fonction de z_k^* décomposé en ses différentes contributions (eau-eau, méthane-méthane, méthane-eau et eau-méthane).

La figure 7.7 permet de comparer le profil de correction de tension interfaciale obtenu à partir de la définition IK avec celui obtenu en utilisant l'expression développée par Mecke *et al.*[123] (équations 7.18 et 7.19). On constate que les profils sont assez similaires avec quelques différences concernant l'amplitude des pics. Toutefois, la correction totale obtenue par les deux définitions reste proche, $0,6 \text{ mN.m}^{-1}$ pour IK et $0,5 \text{ mN.m}^{-1}$ avec l'expression de Mecke *et al.*[123].

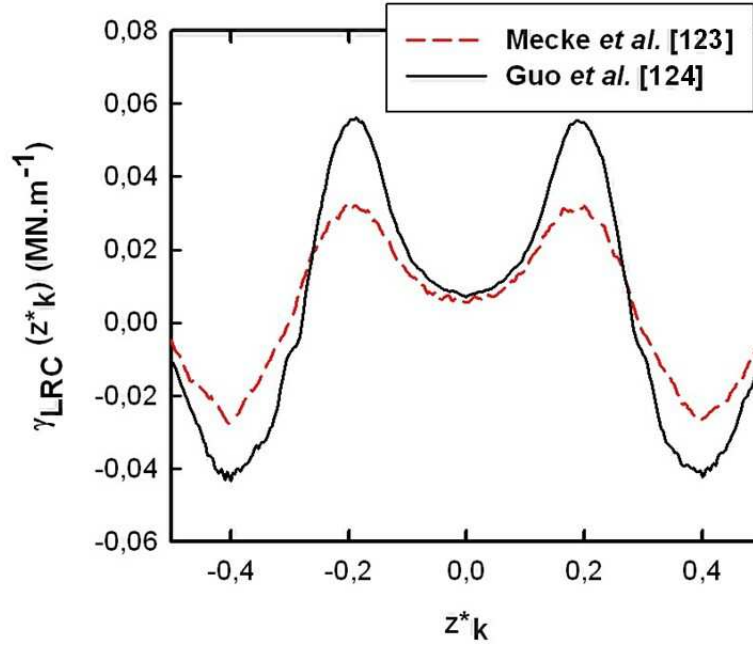


FIGURE 7.7 – Profil de corrections à longue distance de la tension interfaciale du mélange méthane-eau, à $p = 10$ MPa et $T = 373$ K, calculés à partir des méthodes de Mecke *et al.*[123] et de Guo *et al.*[124].

7.4 Mélange méthane-eau

7.4.1 Tension interfaciale

La figure 7.8 compare la tension interfaciale d'un système méthane-eau calculée par simulation MC pour différentes pressions avec des valeurs expérimentales provenant de différentes sources[111, 112, 113, 114].

Les valeurs de Shah et Broseta[114] calculées à partir de la théorie du gradient sont aussi ajoutées à titre de comparaison. De 1 à 15 MPa, on constate que la tension interfaciale diminue avec la pression. Cela correspond à une décroissance de 16% pour la tension interfaciale calculée par simulation, de 13% pour les valeurs expérimentales de Ren *et al.*[113] et de 16% pour les valeurs calculées par la théorie du gradient. Au delà de 15 MPa, la décroissance de la tension interfaciale avec l'augmentation de la pression est plus faible. De 15 à 50 MPa, la diminution est seulement de 8%. On remarque que

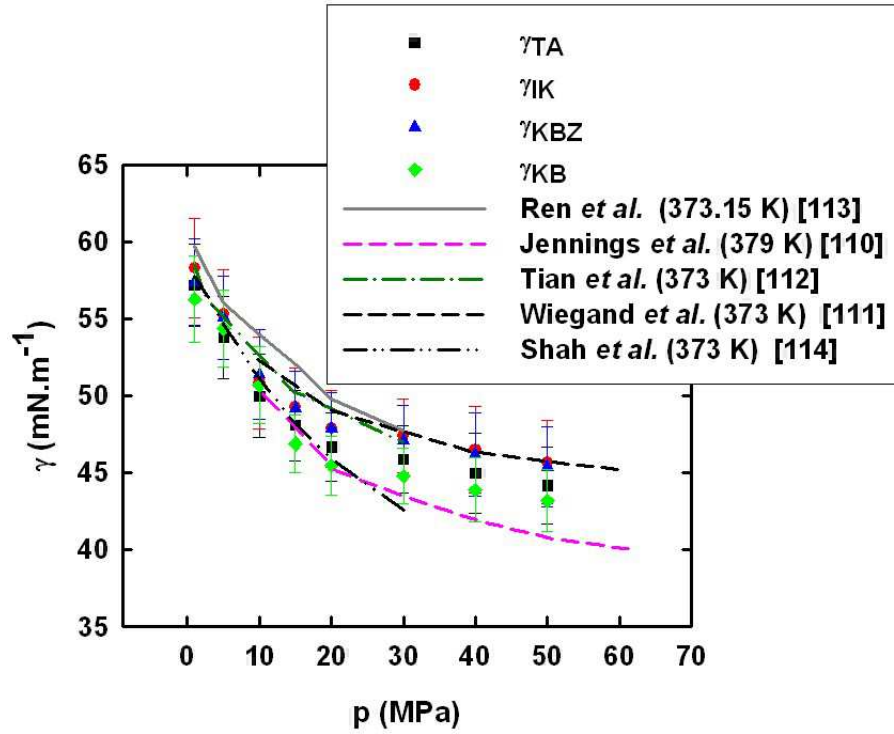


FIGURE 7.8 – Valeurs de tension interfaciale d’un système méthane-eau calculées par simulation MC et représentées en fonction de la pression. La température est fixée à 373,15 K. Différentes définitions de la tension interfaciale ont été utilisées (KB, IK, TA et KBZ). Les données expérimentales proviennent des travaux de Jennings et Newman [110], Wiegand et Franck [111], Tian *et al.*[112] et Ren *et al.*[113].

les valeurs de tension interfaciale calculées s’accordent favorablement avec les données expérimentales disponibles. Si l’on considère une moyenne entre les valeurs obtenues par les approches TA, IK, KB et KBZ, on observe que l’écart maximal entre les données issues de simulations et les données expérimentales n’est que de 7% avec les valeurs de Ren *et al.*[113], 8% avec celles de Jennings et Newman [110], 4% avec celles de Wiegand et Franck [111] et enfin 2% pour Tian *et al.*[112]. La tension interfaciale calculée présente moins de 8% d’écart avec les valeurs calculées par la théorie du gradient[114].

Le tableau 7.2 donne toutes les valeurs de tension interfaciale calculées par simulation, en distinguant la partie LRC, pour chaque définition utilisée (KB, IK, TA et KBZ).

TABLE 7.2 – Tensions interfaciales (mN.m^{-1}) de mélange eau-méthane calculées en fonction de la pression (MPa). La valeur de la partie LRC est indiquée pour chaque méthode. La température est fixée à 373,15 K. La valeur en indice donne la précision sur les dernières décimales, c’est-à-dire que 57,4₂₈ signifie 57,4±2,8.

P	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}	
	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}	γ_{LRC}	γ_{TOT}
1	1, 2 ₁	56, 3 ₂₈	1, 1 ₁	58, 3 ₃₂	1, 1 ₁	57, 2 ₂₇	1, 2 ₁	57, 4 ₂₈
5	0, 7 ₁	54, 4 ₂₅	0, 9 ₁	55, 3 ₂₉	0, 7 ₁	53, 8 ₂₇	0, 8 ₁	55, 1 ₂₇
10	0, 5 ₁	50, 7 ₂₅	0, 6 ₁	51, 4 ₃₀	0, 4 ₁	50, 0 ₂₇	0, 5 ₁	51, 4 ₂₉
15	0, 7 ₁	46, 9 ₁₉	0, 8 ₁	49, 3 ₂₅	0, 6 ₁	48, 1 ₂₃	0, 7 ₁	49, 2 ₂₄
20	0, 2 ₁	45, 5 ₁₉	0, 4 ₁	47, 9 ₂₅	0, 2 ₁	46, 7 ₂₂	0, 3 ₁	47, 9 ₂₃
30	0, 6 ₁	44, 8 ₁₈	0, 7 ₁	47, 4 ₂₄	0, 5 ₁	45, 9 ₂₂	0, 6 ₁	47, 1 ₂₃
40	0, 4 ₁	43, 9 ₂₁	0, 6 ₁	46, 5 ₂₈	0, 8 ₁	45, 0 ₂₆	0, 9 ₁	46, 2 ₂₇
50	0, 3 ₃	43, 2 ₂₀	0, 5 ₁	45, 7 ₂₇	0, 3 ₁	44, 2 ₂₅	0, 4 ₁	45, 4 ₂₆

Il est intéressant de noter que la contribution LRC représente moins de 2% de la valeur totale de tension interfaciale pour un rayon de coupure de 12 Å. A titre de comparaison, dans le cas d’un équilibre liquide-vapeur d’eau pure à 373 K, cette contribution représente environ 7% de la totalité de la tension interfaciale[81]. On remarque aussi que les différentes définitions utilisées donnent des résultats cohérents entre eux. Les simulations réalisées dans l’ensemble Np_NAT semblent être en mesure de reproduire le comportement de la tension interfaciale avec la pression de la même manière que la dépendance de la tension superficielle liquide-vapeur de corps purs avec la température a pu être reproduite dans l’ensemble NVT.

7.4.2 Structure de l’interface

Pour étudier la structure du système, nous avons recouru à l’utilisation de divers profils selon l’axe normal aux interfaces en découpant la boîte de simulation en tranches et en calculant la propriété désirée dans chaque tranche. Les faibles variations de L_z durant la phase de production (voir tableau 7.3) confirment que les systèmes sont bien équilibrés. Des profils de masses volumiques à 5, 15 et 30 MPa sont donnés sur la figure 7.9. Ceux de l’eau décrivent

une phase liquide d'environ 100 Å d'épaisseur. La phase riche en eau peut être considérée comme incompressible dans la gamme de pressions étudiée. L'ajustement par une fonction hyperbolique est montré sur la figure 7.9. Il est alors démontré que le profil de masse volumique de l'eau peut être représenté par cette fonction sur toute la gamme de pressions étudiées. A proximité des interfaces, on constate une adsorption de molécules de méthane à la surface de l'eau. La description de ce phénomène sera faite plus loin dans ce même chapitre.

TABLE 7.3 – Nombre de molécules d'eau ($N_{\text{H}_2\text{O}}$) et de méthane (N_{CH_4}) pour différentes pressions. Les dimensions de l'interface sont $L_x = L_y = 35$ Å. $\langle L_z \rangle$ correspond à la valeur moyenne calculée sur la phase de production. δL_z représente l'écart maximum en (%) entre $\langle L_z \rangle$ et la valeur extrême de L_z durant la phase d'acquisition.

$N_{\text{H}_2\text{O}}$	N_{CH_4}	$p_N(\text{MPa})$	$\langle L_z \rangle$	$\delta L_z(\%)$
2500	50	1	272,5	0,4
2500	200	5	229,8	1,3
2500	430	10	229,1	1,3
2500	430	15	172,9	1,7
2500	430	20	172,6	1,8
2500	430	30	132,1	2,2
2500	430	40	125,4	3,8
2500	430	50	124,9	3,9

Le fait que les phases bulk de méthane soient bien développées permet d'obtenir une bonne estimation de la masse volumique de la phase riche en méthane pour chaque pression étudiée. La masse volumique de l'eau a été calculée en ajustant son profil selon l'axe z avec une fonction en tangente hyperbolique[64, 79, 125]. Les différences entre les masses volumiques de l'eau et du méthane sont reproduites sur la figure 7.10c.

Les valeurs expérimentales[113] s'accordent favorablement avec ces résultats, l'écart moyen étant de 1% et l'écart maximal de 1,3%. Les figures 7.10a

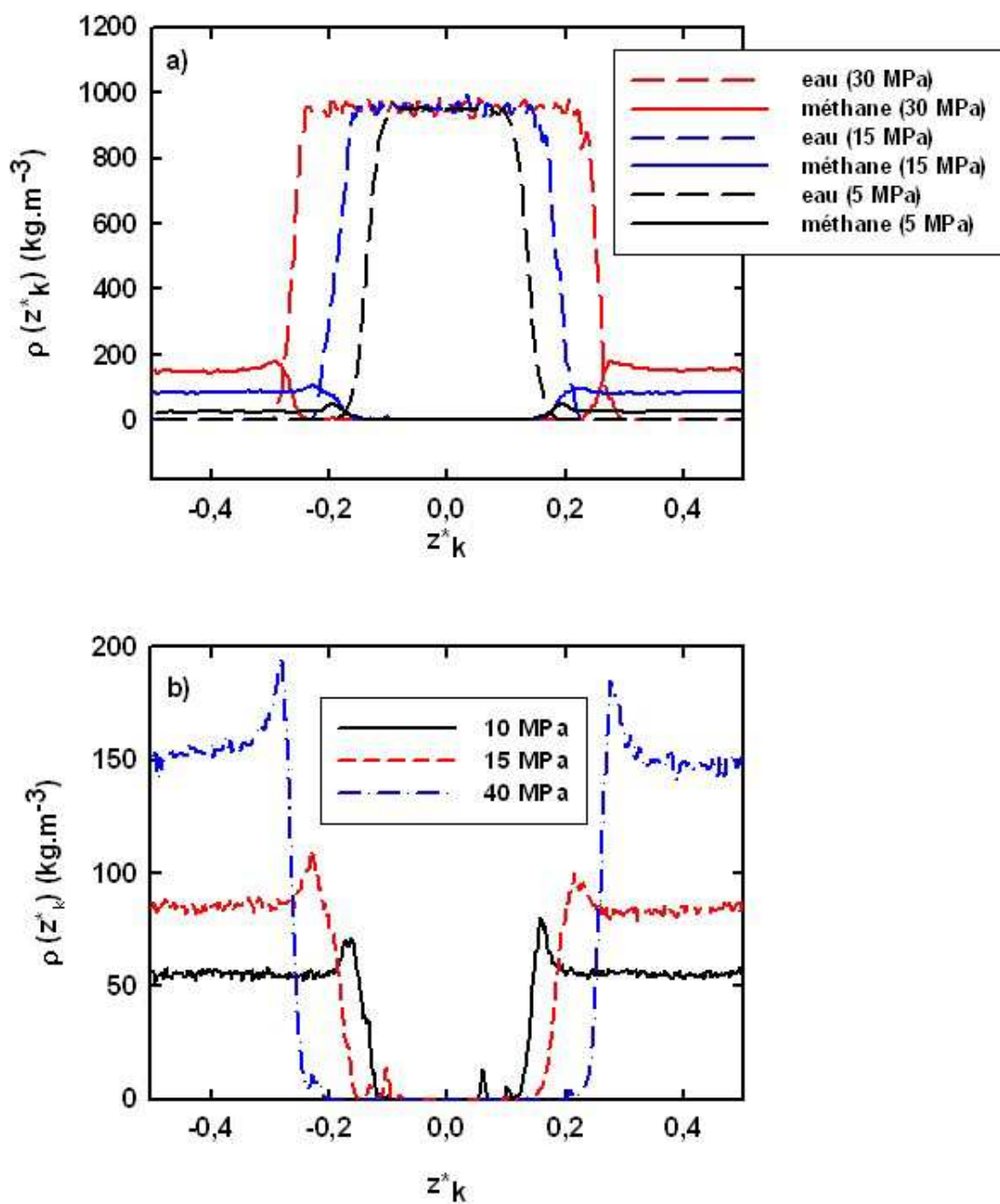


FIGURE 7.9 – (a) Profils de masses volumiques pour un mélange eau-méthane à des pressions égales à 5, 15 et 30 MPa. La température est fixée à 373,15 K. (b) Agrandissement sur le profil de masse volumique du méthane de ce même mélange.

et 7.10b renseignent respectivement sur la composition de la phase gazeuse et sur la solubilité du méthane dans l'eau. A titre de comparaison, sont éga-

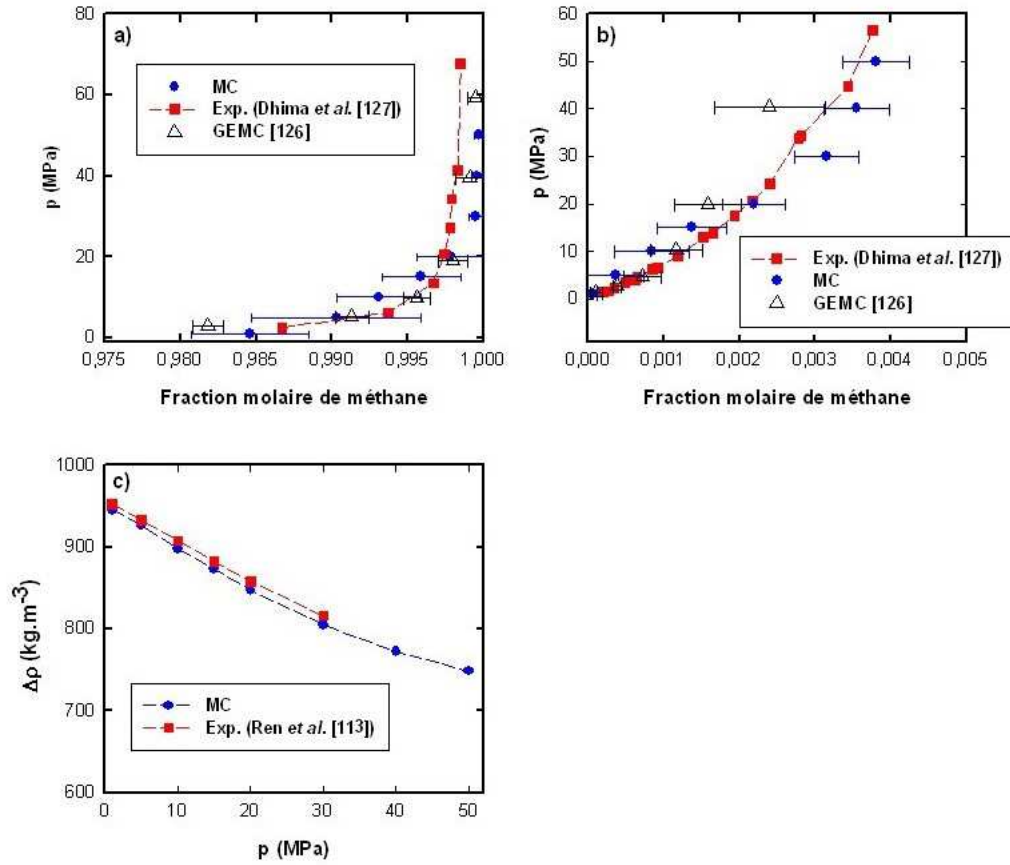


FIGURE 7.10 – (a) Fraction molaire de méthane dans la phase gazeuse en fonction de la pression pour un mélange eau-méthane à $T = 373,15$ K. Les données expérimentales de Dhima *et al.* et des valeurs obtenues par simulation GEMC sont données à titre de comparaison. (b) Fraction molaire de méthane dans la phase liquide en fonction de la pression pour un mélange eau-méthane à $T = 373,15$ K. Les données expérimentales de Dhima *et al.* et des valeurs obtenues par simulation GEMC sont données à titre de comparaison. (c) Différence de masses volumiques entre l'eau et le méthane en fonction de la pression. La température est fixée à 373,15 K. Les données expérimentales de Ren *et al.*[113] sont données à titre de comparaison.

lement représentées des valeurs provenant de simulation GEMC[126] et de l'expérience[127]. On remarque que la solubilité de l'eau dans le méthane décroît lorsque la pression augmente. Les valeurs calculées à partir de nos simulations sont assez proches de celles obtenues par GEMC et par l'expérience.

Comme cela a été souligné lors de l’observation de la figure 7.9, une partie des molécules de méthane a été adsorbée à la surface de l’eau, formant en quelque sorte un film de méthane. Pour quantifier ce phénomène, le nombre de molécules de méthane se trouvant dans ce film en fonction de la pression du système a été déterminé. Les résultats sont présentés sur la figure 7.11a.

On constate que le film représente entre 10% et 20% du nombre total de molécules de méthane du système, ce taux augmentant avec la pression. La présence de cette adsorption de méthane peut expliquer en partie pourquoi, à cette température, la tension interfaciale du mélange méthane–eau est plus faible que celle de l’équilibre liquide-vapeur de l’eau pure[94] ($\gamma = 58,9 \text{ mN.m}^{-1}$). De plus, cela permet d’établir une relation entre la taille du film de méthane et la décroissance de la tension interfaciale lorsque la pression varie de 1 à 20 MPa.

Afin de pousser plus loin l’étude de ce film de méthane, des fonctions de distribution radiale (RDF) sur des tranches d’épaisseur 1 Å (fonction de distribution radiale 2D) ont été calculées. Les fonctions de distribution radiale 2D eau–eau et méthane–méthane ont été réalisées au sein des phases bulk. Le même type de fonction a été étudié pour les distances méthane–eau dans la zone interfaciale. La position du premier minimum de chaque fonction de distribution donne l’information sur la distance contenant la première couche de coordination. On obtient respectivement les distances de 3,5 5,8 et 5,25 Å pour les couples eau–eau, méthane–méthane et eau–méthane. A partir de ces valeurs, on peut déterminer la coordinnence pour chaque couple, et ce, dans chaque tranche. On obtient donc en quelque sorte un profil de coordinnence du système pour chaque espèce selon l’axe normal aux interfaces. Ces profils sont présentés dans la figure 7.11b à $p = 10 \text{ MPa}$. Le nombre de molécules d’eau dans la première couche de coordination de la phase riche en eau (moins de 3 Å) est légèrement supérieur à cinq, et diminue fortement dans la zone interfaciale. En ce qui concerne le méthane, on obtient environ 1,5 molécules pour la phase gazeuse, et 1,8 pour les zones interfaciales. Comme l’on pouvait s’y attendre, le nombre de molécules de méthane autour de chaque molécule

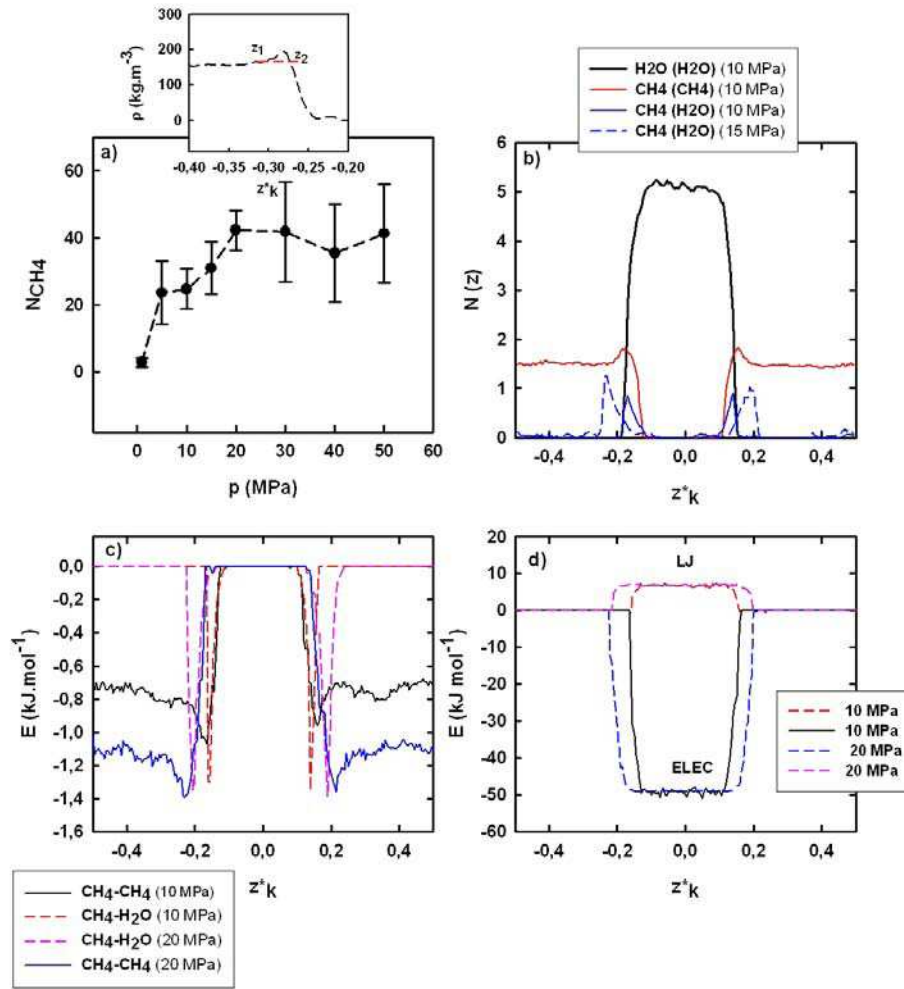


FIGURE 7.11 – (a) Nombre de molécules de méthane adsorbées à la surface de l’eau en fonction de la pression pour un mélange méthane-eau. (b) Profils de coordinence de chaque espèce selon l’axe normal aux interfaces pour un mélange méthane-eau à deux pressions différentes (10 MPa et 15 MPa). (c) Profils d’énergies méthane-méthane et eau-méthane selon l’axe normal aux interfaces pour un mélange méthane-eau à deux pressions différentes (10 MPa et 20 MPa) et à $T = 373.15$ K. (d) Profils d’énergie dispersion-répulsion et électrostatique eau-eau selon l’axe normal aux interfaces pour un mélange méthane-eau à deux pressions différentes (10 MPa et 20 MPa) et à $T = 373.15$ K.

d’eau est insignifiant au sein des phases bulk, mais on note la présence d’un pic au niveau de chaque interface. La hauteur de ce pic augmente avec la pression. On constate en règle générale que l’allure des profils de coordinence selon l’axe z suit l’allure des profils de masses volumiques.

La partie c de la figure 7.11 concerne les profils d'énergie Lennard-Jones des interactions méthane-méthane et eau-méthane. Ces profils semblent être cohérents avec les profils de masses volumiques et de coordinence. On observe une interaction favorable méthane-méthane qui tend à décroître dans les zones interfaciales. L'énergie méthane-eau est nulle au milieu des phases bulk, mais une contribution négative est observée au niveau des interfaces. Le film de méthane à l'interface est donc caractérisé par une contribution énergétique Lennard-Jones négative. La figure 7.11d présente les contributions Lennard-Jones et électrostatique eau-eau pour deux pressions différentes. On remarque que ces deux profils sont assez proches, donc peu sensibles aux variations de pression. Les valeurs moyennes calculées donnent des contributions Lennard-Jones et électrostatiques respectivement de $6,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et -49 kJ.mol^{-1} .

L'étude des liaisons hydrogènes du système va nous permettre de compléter cette étude structurale. La figure 7.12 présente le profil du nombre de liaisons hydrogènes divisé par le nombre de coordination selon l'axe z à 10 et 15 MPa.

Pour caractériser la présence d'une liaison hydrogène, nous considérons la définition géométrique. Celle-ci consiste à dire qu'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau implique nécessairement une distance oxygène-oxygène inférieure à $3,5 \text{ \AA}$ et un angle H-O..O inférieur à 30° . Nous n'avons constaté aucune dépendance de cette propriété vis-à-vis de la pression. De plus, nos profils s'accordent très bien avec ceux calculés par Liu *et al.*[128]. Cela signifie que les molécules d'eau situées à l'interface suivent deux tendances : elles ont davantage de liaisons hydrogènes avec leur entourage et elles interagissent favorablement avec les molécules de méthane de la zone interfaciale.

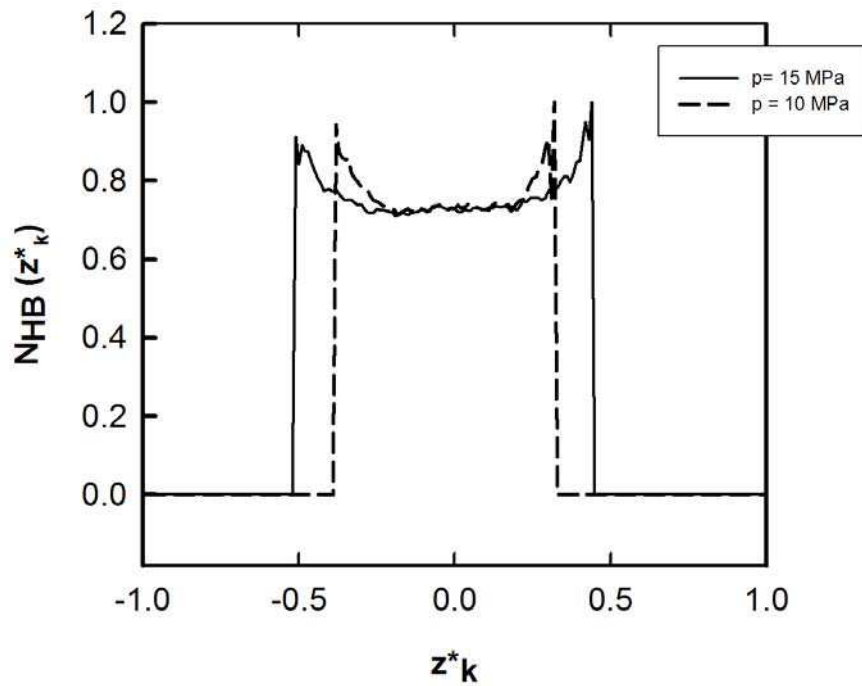


FIGURE 7.12 – Profil selon l’axe normal aux interfaces du nombre de liaisons hydrogènes normé par la coordinence de l’eau dans chaque tranche à deux pressions différentes (10 MPa et 15 MPa). La température est fixée à 373,15 K.

7.5 Mélanges gaz acide-eau

7.5.1 Tension interfaciale

La figure 7.13a permet de comparer les résultats obtenus par simulation MC et les valeurs expérimentales disponibles [129, 6] concernant la tension interfaciale du mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ à $T = 383 \text{ K}$ et p allant de 5 à 45 MPa. Les valeurs obtenues par Shah et al[114] via la théorie du gradient sont également présentées.

Les valeurs exactes de la tension interfaciale totale et de la partie LRC sont données dans le tableau 7.4.

Sur la figure 7.13a, on constate que les valeurs calculées par simulation MC

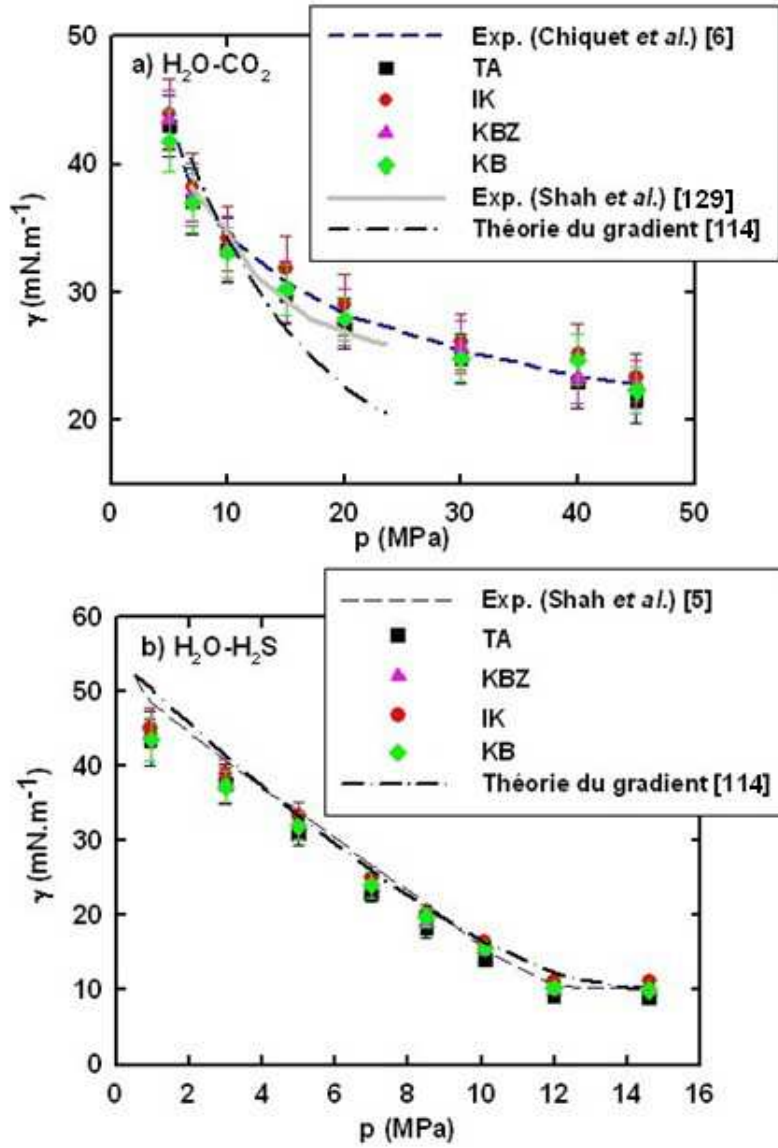


FIGURE 7.13 – (a) Valeurs de tension interfaciale du mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ calculées par simulation MC en utilisant différentes définitions (KB, IK, TA et KBZ) en fonction de la pression. La température est fixée à $T = 383$ K. Des valeurs expérimentales provenant des travaux de Chiquet *et al.* [6] et Shah *et al.* [129], ainsi que des valeurs calculées via la théorie du gradient [114] sont données à titre de comparaison. (b) Valeurs de tension interfaciale du mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ calculées par simulation MC en utilisant différentes définitions (KB, IK, TA et KBZ) en fonction de la pression. La température est fixée à $T = 393$ K. Des valeurs expérimentales provenant des travaux de Shah *et al.* [5, 114] sont données à titre de comparaison.

TABLE 7.4 – Tensions interfaciales en fonction de la pression du mélange H₂O–CO₂ à T = 383 K et du mélange H₂O–H₂S à T = 393 K calculées par simulation MC en utilisant différentes expressions. Les valeurs de tension interfaciale sont exprimées en mN.m⁻¹. La contribution LRC est indiquée pour chaque méthode. La valeur en indice donne la précision sur les dernières décimales, c’est-à-dire que 41,8₂₄ signifie 41,8±2,4.

p_N	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}	
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ
H ₂ O–CO ₂								
5	0,8 ₁	41,8 ₂₄	1,2 ₁	43,9 ₂₈	0,8 ₁	43,0 ₂₄	0,9 ₁	43,5 ₂₃
7	0,7 ₁	37,0 ₂₃	1,1 ₁	38,2 ₂₇	0,6 ₁	37,1 ₂₆	0,7 ₁	37,6 ₂₅
10	0,6 ₁	33,1 ₁₉	0,7 ₁	34,2 ₂₅	0,7 ₁	33,3 ₂₅	0,8 ₁	33,4 ₂₅
15	0,7 ₁	30,2 ₂₀	0,9 ₁	31,8 ₂₆	0,9 ₁	29,7 ₂₂	0,9 ₁	30,1 ₂₄
20	0,5 ₁	27,9 ₁₇	0,6 ₁	29,0 ₂₄	0,5 ₁	27,5 ₁₉	1,0 ₁	28,0 ₂₂
30	0,4 ₁	24,8 ₁₈	0,5 ₁	26,1 ₂₂	0,4 ₁	24,8 ₂₀	0,6 ₁	25,7 ₂₁
40	0,5 ₁	24,7 ₂₀	0,6 ₁	25,2 ₂₃	0,5 ₁	22,9 ₂₀	0,5 ₁	23,3 ₂₀
45	0,3 ₁	22,3 ₁₈	0,5 ₁	23,3 ₁₉	0,3 ₁	21,6 ₁₈	0,4 ₁	22,8 ₁₉
H ₂ O–H ₂ S								
0,95	1,5 ₁	43,7 ₂₉	1,7 ₁	45,1 ₂₇	1,2 ₁	43,7 ₂₆	1,3 ₁	44,4 ₂₀
3	0,9 ₁	37,3 ₂₂	1,4 ₁	39,0 ₁₉	0,9 ₁	37,6 ₂₇	1,0 ₁	38,3 ₁₆
5	0,9 ₁	32,0 ₁₉	1,2 ₁	33,3 ₁₈	0,8 ₁	31,0 ₁₆	0,9 ₁	32,1 ₁₇
7	0,8 ₁	24,1 ₁₈	1,0 ₁	25,0 ₁₅	0,6 ₁	23,0 ₁₂	0,7 ₁	24,1 ₁₈
8,5	0,7 ₁	19,8 ₁₂	1,0 ₁	20,3 ₁₂	0,7 ₁	18,3 ₁₄	0,6 ₁	19,2 ₉
10,1	0,6 ₁	15,6 ₈	0,9 ₁	16,4 ₉	0,5 ₁	14,1 ₈	0,5 ₁	15,5 ₈
12	0,4 ₁	10,3 ₆	0,7 ₁	11,1 ₆	0,3 ₁	9,2 ₅	0,4 ₁	10,0 ₅
14,6	0,3 ₁	10,0 ₅	0,5 ₁	11,2 ₆	0,4 ₁	8,9 ₅	0,3 ₁	9,9 ₅

s’accordent favorablement avec les valeurs expérimentales. De plus, toutes les définitions utilisées pour la tension interfaciale donnent des résultats cohérents entre elles. Les écarts moyens entre les données expérimentales [6, 129] et simulées sur des pressions allant de 5 à 45 MPa sont respectivement de 2,4%, 3,0%, 1,1% et 2,6% avec les méthodes IK, KB, KBZ et TA. L’écart passe à 11% si l’on compare les tensions interfaciales calculées par simulation MC avec celles calculées par la théorie du gradient. On voit que la tension interfaciale diminue de manière importante quand la pression aug-

mente. Lorsque cette dernière augmente de 5 à 20 MPa, on observe une chute de tension interfaciale de 36% pour les valeurs MC et de 35% pour les valeurs expérimentales [6, 129]. De 20 à 45 MPa, γ décroît plus lentement pour les deux types de valeurs. Lorsque les pressions deviennent élevées, on remarque que les valeurs prédites par la théorie du gradient s'éloignent davantage des valeurs expérimentales que les valeurs obtenues par simulation MC. La contribution LRC représente entre 1,5% et 3% de la valeur totale de tension interfaciale (voir tableau 7.4).

Sur la figure 7.13b, on peut observer les résultats obtenus concernant la tension interfaciale du mélange H_2O – H_2S . Cette fois-ci, les pressions considérées vont de 1 à 15 MPa et la température est de 393 K. Le tableau 7.4 donne les valeurs de tension interfaciale totale, ainsi que la valeur de la contribution LRC pour les quatre définitions utilisées (IK, KB, KBZ et TA). Quand la tension interfaciale calculée est moyennée sur ces quatre définitions, l'écart entre les résultats de simulation et l'expérience [5] est inférieur à 10%. On constate sur la figure 7.13b que la tension interfaciale décroît de façon quasi linéaire lorsque la pression évolue de 1 à 12 MPa. A partir de 12 MPa, la tension interfaciale atteint un plateau à une valeur d'environ 10 mN.m^{-1} .

Les simulations MC des mélanges eau–gaz acide dans l'ensemble statistique Np_NAT donnent dans l'ensemble d'excellentes reproductions de l'évolution de la tension interfaciale avec la pression, les conditions d'étude allant jusqu'à des températures et pressions de l'ordre de grandeur de celles observées dans les formations géologiques. Le tableau 7.5 permet de comparer les tensions interfaciales calculées et expérimentales à 10 et 15 MPa pour les mélanges H_2O – CH_4 , H_2O – CO_2 et H_2O – H_2S . Les valeurs expérimentales pour la tension interfaciale du mélange H_2O – CH_4 sont obtenues en moyennant les valeurs de Ren *et al.* [113], de Jennings et Newman [110], de Wiegand et Franck [111] et de Tian *et al.* [112]. Le tableau 7.5 montre que les tensions interfaciales à 10 MPa dépendent fortement de l'espèce considérée pour la phase gazeuse. En effet, la tension interfaciale du mélange H_2O – H_2S à 10 MPa est environ 3,3 fois plus faible que celle du mélange H_2O – CH_4 , et est 2

fois plus faible que pour H₂O–CO₂.

TABLE 7.5 – Tensions interfaciales des mélanges H₂O–CH₄, H₂O–CO₂ et H₂O–H₂S dans des conditions élevées de température et de pression. Les valeurs de $\langle \gamma \rangle$ sont moyennées sur les résultats obtenus avec chaque définition (IK, TA, KB et KBZ). Les valeurs $\gamma_{\text{exp.}}$ correspondent à la moyenne des valeurs expérimentales disponibles pour le mélange H₂O–CH₄ (Ren *et al.* [113], Jennings et Newman [110], Wiegand et Franck [111], Tian *et al.* [112]). Les valeurs expérimentales pour H₂O–CO₂ et H₂O–H₂S proviennent respectivement des résultats de Chiquet *et al.* [6] et de Shah *et al.* [5].

Système	p (MPa)	T (K)	$\langle \gamma \rangle$ (mN.m ⁻¹)	$\gamma_{\text{exp.}}$ (mN.m ⁻¹)
H ₂ O–CH ₄	10	373	50, 8 ₂₅	52, 3 ₁₅
H ₂ O–CO ₂	10	383	33, 5 ₂₅	34, 4
H ₂ O–H ₂ S	10	393	15, 4 ₉	15, 3
H ₂ O–CH ₄	15	373	48, 4 ₂₀	50, 2 ₁₆
H ₂ O–CO ₂	15	383	30, 4 ₂₃	30, 8
H ₂ O–H ₂ S	15	393	10, 0 ₆	10, 5

A 15 MPa, les rapports $\gamma_{\text{H}_2\text{O-CH}_4}/\gamma_{\text{H}_2\text{O-H}_2\text{S}}$ et $\gamma_{\text{H}_2\text{O-CO}_2}/\gamma_{\text{H}_2\text{O-H}_2\text{S}}$ augmentent respectivement de facteurs 5 et 3. Cela signifie que la pression capillaire d'entrée est réduite de manière significative quand l'espèce H₂S est présente dans le réservoir. Par conséquent, le risque de fuite de l'espèce stockée augmente fortement dans le cas où le gaz injecté est très soufré. Cela souligne la nécessité de connaître parfaitement toutes les propriétés thermodynamiques au sein d'un réservoir lors d'opérations de stockage. Ces rapports ont été déterminés auparavant par Shah *et al.*[5].

La figure 7.14 montre des profils de masses volumiques des espèces H₂O et H₂S à T = 393 K et p = 10 MPa.

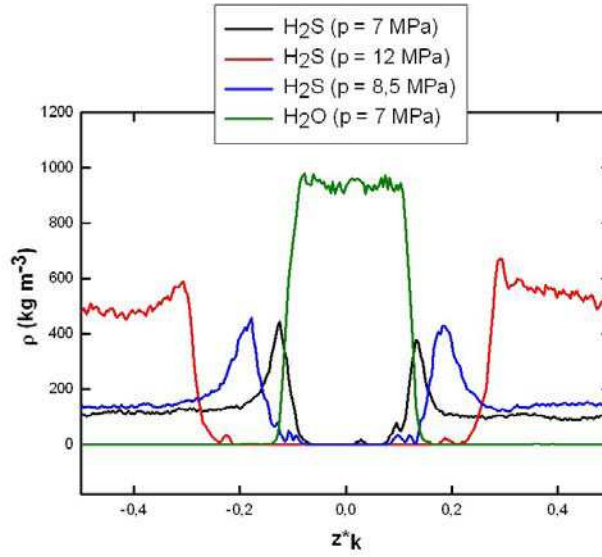


FIGURE 7.14 – Profils de masses volumiques ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) du mélange H_2O – H_2S à $T = 393 \text{ K}$ et $p = 10 \text{ MPa}$. L'axe des abscisses est exprimé en coordonnées réduites $z_k^* = z_k/L_z$.

7.5.2 Structure des différentes phases

La phase liquide s'étend sur une région définie sur 0,4 unités réduites, c'est-à-dire sur une longueur de 100 \AA . La phase gazeuse est également bien développée, excepté à $p = 45 \text{ MPa}$ où seulement une petite partie de celle-ci présente une densité homogène. A proximité des interfaces, un film de CO_2 est observé. Tout comme cela a été fait dans le cas du mélange eau-méthane, une étude de ce film doit être réalisée. Le rapport de la densité maximale de CO_2 (densité au niveau du film) sur la densité de CO_2 dans la phase bulk est plus élevé pour les basses pressions. A 10 MPa , ce rapport vaut 2, alors qu'il ne vaut plus que 1,2 à 30 MPa . Pour les mélanges H_2O – H_2S , ce même rapport passe de 4,0 à 1,2 quand la pression augmente de 7 à 12 MPa .

Nous avons également estimé le pourcentage de molécules de CO_2 et d' H_2S qui se trouvent dans le film. Pour cela nous avons utilisé l'intégrale des profils de masses volumiques de ces deux espèces entre les positions z qui délimitent le film. La figure 7.15 présente ces résultats pour le CO_2 (axe gauche) et pour H_2S (axe droit). L'évolution de ce taux avec la pression est similaire

pour les deux types de mélange, bien que les gammes de pressions étudiées ne soient pas les mêmes. Le pourcentage de molécules adsorbées à la surface de l'eau est de 4% pour les plus faibles pressions, et va jusqu'à 45% pour les pressions les plus élevées étudiées dans ce travail. En même temps que ce taux augmente, la tension interfaciale des systèmes chute de 45% pour le mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ et de 75% pour $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$. Il semble donc exister une corrélation entre l'importance de ce film et la tension interfaciale. A titre de comparaison, on rappelle que dans le cas d'un mélange eau-méthane, le taux de méthane dans le film n'excède pas 23% alors qu'on note dans le même temps une diminution de la tension interfaciale de seulement 20% lorsque la pression augmente de 1 à 50 MPa.

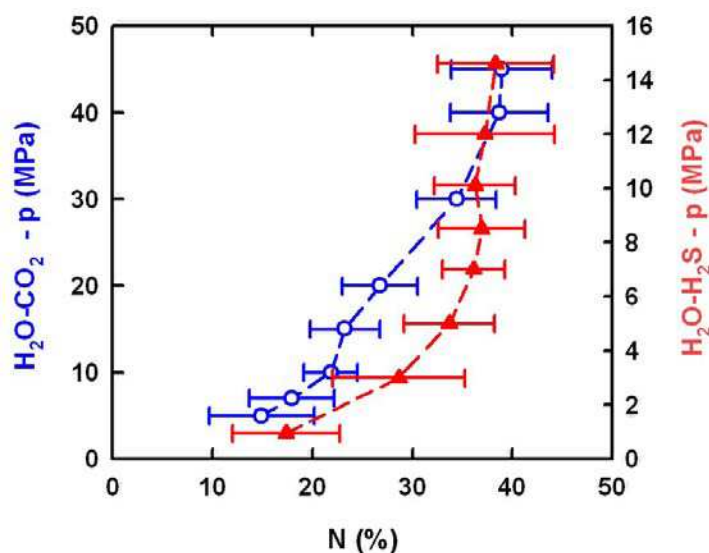


FIGURE 7.15 – Pourcentage de molécules de CO_2 et d' H_2S adsorbées à la surface de l'eau dans le cas des mélanges $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$.

La coordinence de chaque espèce a également fait l'objet d'une étude. Les figures 7.16a et 7.16b montrent les résultats obtenus sous forme de profils selon l'axe z pour les coordinences de l'eau et du dioxyde de carbone. Les distances utilisées pour déterminer la première couche de coordinence sont respectivement de 3,5 Å et 6,5 Å pour l'eau et le dioxyde de carbone. On remarque que le profil de coordinence du CO_2 a une allure similaire au profil de

masse volumique de cette même espèce. En effet, on note la présence de pics lorsque l'on se trouve à la position du film d'adsorption de CO_2 à la surface de l'eau. La coordinnence des molécules de CO_2 dépend de la pression alors que celle de l'eau n'y est pas sensible. Les mêmes remarques sont effectuées lors de l'observation des profils de coordinnence du mélange H_2O – H_2S (figures 7.16c et 7.16d).

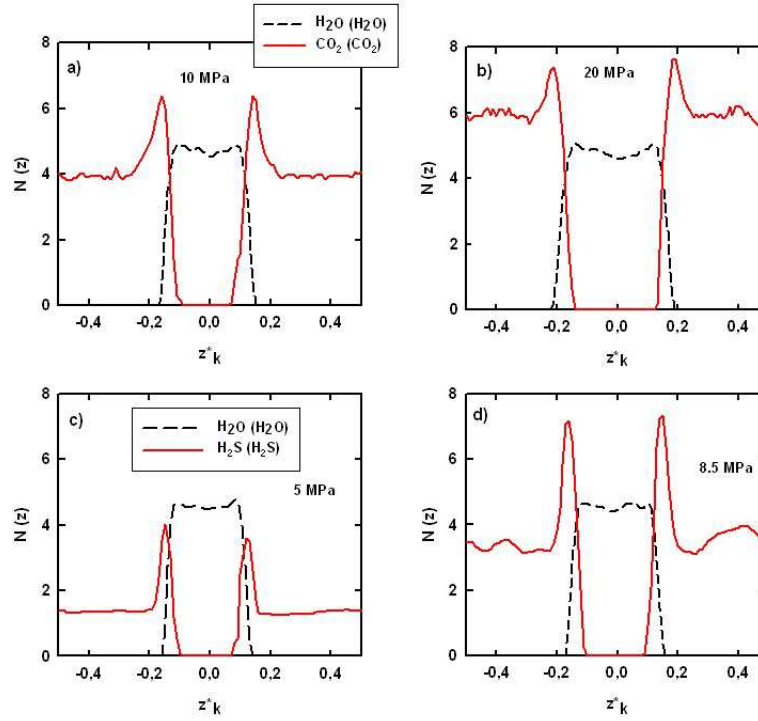


FIGURE 7.16 – Profils de coordinnence selon l'axe normal aux interfaces pour un mélange H_2O – CO_2 à (a) 10 MPa et (b) 20 MPa, la température étant fixée à 383 K. Profils de coordinnence selon l'axe normal aux interfaces pour un mélange H_2O – H_2S à (c) 5 MPa et (d) 8,5 MPa, la température étant fixée à $T = 393$ K.

7.5.3 Diagrammes de phases

Les solubilités du CO_2 et de H_2S dans l'eau étant plus importantes que dans le cas du méthane dans l'eau, il n'est pas inintéressant de faire une étude pour vérifier si les solubilités calculées par simulation MC sont en accord avec les valeurs expérimentales. Les figures 7.17a et 7.17c montrent respectivement les diagrammes de phase des mélanges $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ à $T = 383 \text{ K}$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ à $T = 393 \text{ K}$.

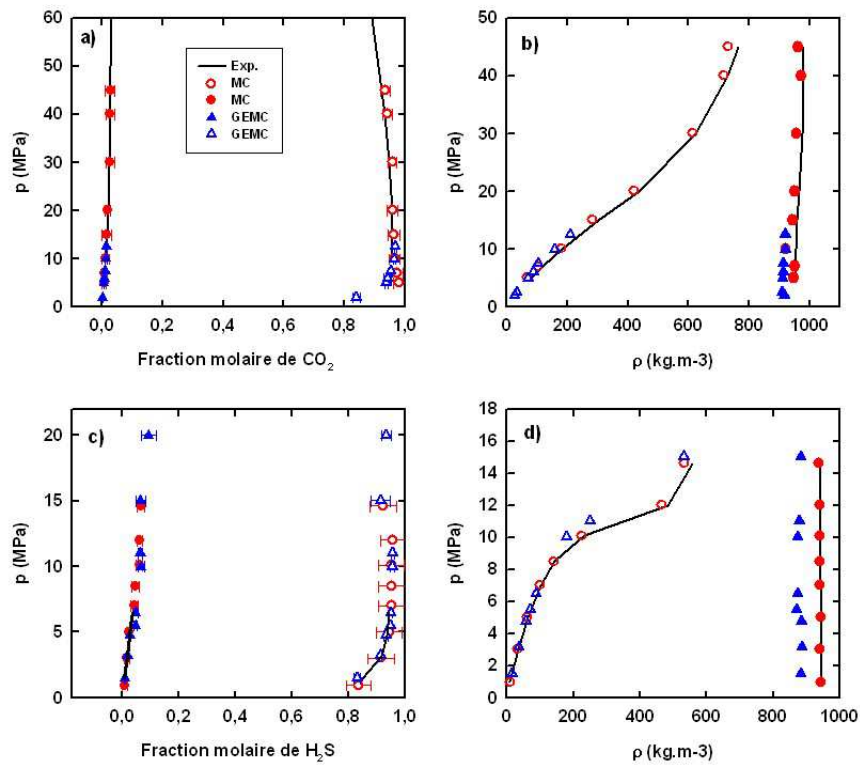


FIGURE 7.17 – (a) Diagramme de phases d'un mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ à $T = 383 \text{ K}$. (b) Masses volumiques coexistantes (kg.m^{-3}) d'un mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ à $T = 383 \text{ K}$. (c) Diagramme de phases d'un mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ à $T = 393 \text{ K}$. (d) Masses volumiques coexistantes (kg.m^{-3}) d'un mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ à $T = 393 \text{ K}$.

Les masses volumiques coexistantes du mélange eau-dioxyde de carbone en fonction de la pression sont présentées figure 7.17b, alors que celles du mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ se trouvent figure 7.17d.

Les solubilités expérimentales proviennent des travaux de Takenouchi et Kennedy[130] alors que les masses volumiques expérimentales ont été mesurées par Chiquet *et al.*[6]. Ces deux grandeurs sont cohérentes avec celles obtenues par simulation MC. Pour les solubilités, l'écart maximum avec nos simulations n'est que de 12%. On remarque que la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau est une fois et demi plus élevée à 40 MPa qu'à 10 MPa. Les simulations MC prévoient un facteur d'augmentation de 1,6 pour les mêmes pressions. A titre de comparaison, les solubilités calculées à partir de simulation utilisant la technique de l'ensemble de Gibbs ont aussi été ajoutées. Nos valeurs de solubilités obtenues par simulation Monte Carlo s'accordent favorablement avec ces valeurs.

Les masses volumiques coexistantes de l'eau et de la phase riche en CO₂ sont comparées avec les données expérimentales[6] et les masses volumiques issues de simulations GEMC[131] (figure 7.17b). Nos simulations reproduisent très bien la masse volumique de l'eau. Sur toute la gamme de pression étudiée (5 à 45 MPa), un écart maximum de 3% est observé. L'écart moyen pour la masse volumique du CO₂ est de 6%. Nous constatons que les résultats obtenus avec la technique de l'ensemble de Gibbs ont tendance à sous-estimer la masse volumique de l'eau par rapport aux résultats expérimentaux et à nos valeurs. Par contre, pour le CO₂, les résultats GEMC sont en accord avec les autres données.

En ce qui concerne les solubilités du mélange H₂O–H₂S, les résultats se trouvent figure 7.17c. Les solubilités expérimentales d'H₂S dans l'eau[132] sont indiquées à titre de comparaison, de même que des valeurs calculées par GEMC[133]. Pour les faibles pressions, le diagramme de phase est bien reproduit. A haute pression, nos résultats coïncident avec les résultats GEMC. Ces derniers[133] utilisent le modèle TIP4P pour l'eau et le potentiel de Kristof et Liszi[119] pour le sulfure d'hydrogène.

La figure 7.17d présente les masses volumiques de l'eau et du sulfure d'hydrogène en fonction de la pression. Des valeurs obtenues par GEMC[133] et

des valeurs expérimentales[5] sont ajoutées à titre de comparaison. L'écart moyen entre nos valeurs et les valeurs expérimentales est inférieur à 1% pour la masse volumique de l'eau, et est d'environ 3% pour H_2S . Comme pour le mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, les masses volumiques de la phase aqueuse calculées par simulation GEMC sont sous-estimées.

Tous ces résultats montrent que la simulation moléculaire avec présence explicite de l'interface est capable de reproduire de manière précise les diagrammes de phases de mélanges binaires. Cependant, l'inconvénient majeur est le coût en terme de temps de calcul. Celui-ci est beaucoup plus élevé que pour les simulations GEMC.

7.6 Conclusion

Les simulations Monte Carlo ont été effectuées afin de calculer la tension interfaciale de mélanges binaires à température et pression élevées. Nous avons simulé les mélanges $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ sur toute une gamme de pressions, de manière à reproduire des isothermes de tension interfaciale en fonction de la température. Les températures et pressions correspondent à celles rencontrées dans des formations géologiques.

Un travail méthodologique important a été effectué afin de mettre en place une méthode robuste de calcul de tension interfaciale sur ces systèmes : utilisation de l'ensemble statistique (Np_NAT), mise à jour des expressions de calcul de la tension interfaciale et de leurs corrections à longue distance respectives afin de les adapter à des systèmes binaires. De nombreuses vérifications ont été effectuées afin de s'assurer de la validité des résultats via différentes sortes de profil selon l'axe normal aux interfaces : profils de pression décomposés selon les différentes contributions, de masses volumiques coexistantes, de température configurationnelle.

Les tensions interfaciales des mélanges ont été calculées via des définitions

mécaniques et thermodynamiques. Toutes les valeurs calculées montrent que les simulations MC sont capables de reproduire l'évolution de la tension interfaciale avec la pression à une température donnée. Pour les systèmes $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$, les écarts avec l'expérience sont respectivement de 3%, 10% et 6%. Ces résultats démontrent que la simulation moléculaire avec présence explicite de l'interface peut devenir un outil efficace afin de reproduire des données de tension interfaciale pour des mélanges à température et pression élevées.

Enfin, les compositions des phases sont également bien reproduites. Cela se vérifie avec le calcul des solubilités. Par exemple, pour la solubilité du CO_2 dans l'eau, l'écart avec les données expérimentales est de 12% maximum sur toute la gamme de pressions étudiées. Les masses volumiques des espèces coexistantes sont également bien reproduites (moins de 3% d'écart avec l'expérience pour $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$). Concernant le système $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$, les solubilités ont été déterminées avec moins de 10% d'écart par rapport à l'expérience. Quant aux masses volumiques, l'écart avec les données expérimentales est d'environ 3%. Les valeurs obtenues pour ces deux grandeurs par simulation GEMC s'accordent également avec nos valeurs, excepté pour la masse volumique de la phase aqueuse. Ces simulations GEMC utilisent le modèle TIP4P pour l'eau et sous-estiment la densité de la phase liquide. Enfin, pour le mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$, les données expérimentales de solubilités et de masses volumiques coexistantes ont également été reproduites avec une bonne précision, l'écart moyen avec les masses volumiques expérimentales étant de 1%.

Conclusion générale et perspectives

Nous avons pour objectif de reproduire le comportement en température de la tension superficielle de n -alcane, d'alcane ramifiés, de cycloalcanes et d'aromatiques. La modélisation de ces systèmes impliquait des contributions énergétiques différentes, et l'utilisation de différents biais statistiques pour échantillonner les conformations internes. De plus, un des objectifs majeurs était de reproduire le comportement en pression de la tension interfaciale de mélanges gaz acide-eau. Parvenir à ce type de prévision a nécessité également une réflexion sur les méthodologies à employer, et sur les paramètres de simulation qui peuvent influencer le calcul de la tension interfaciale. Cette thèse associe, d'une part, un développement méthodologique, et d'autre part, un côté applicatif important, en particulier en ce qui concerne les mélanges binaires.

Une étude approfondie a été effectuée sur les effets de taille [134] afin de déterminer de quelles manières ceux-ci influencent le calcul de la tension superficielle. L'aire de l'interface ainsi que la valeur de la dimension L_z du système peuvent avoir un impact sur le calcul de la tension superficielle. Nous avons montré que la tension superficielle calculée avec des potentiels tronqués avait un comportement oscillatoire en fonction de l'aire de l'interface et de la dimension perpendiculaire à la surface. Cependant, le fait d'incorporer les corrections à longue distance dans l'algorithme de Metropolis a permis de s'affranchir d'une oscillation. Nous avons démontré que le degré d'anisotro-

pie était lié à l'effet oscillatoire de la tension superficielle, mais que cet effet d'anisotropie n'était pas seulement dû à de petites dimensions de boîtes, mais aussi à la troncature du potentiel. En effet, lorsque des simulations sont réalisées avec des potentiels et des forces ne présentant aucune discontinuité, nous n'avons observé aucun comportement oscillatoire de la tension superficielle avec les dimensions de boîtes; le degré d'anisotropie est alors négligeable. Nous avons également démontré que l'utilisation des corrections à longue distance à l'intérieur de l'algorithme de Metropolis combinée avec l'utilisation appropriée de corrections à longue distance pour la tension superficielle permettait d'éviter une dépendance de cette dernière en fonction du rayon de coupure.

Des calculs de la tension superficielle de différents hydrocarbures (alcane linéaires, alcanes ramifiés, cycloalcanes et aromatiques) ont été réalisés[107, 125] avec le potentiel AUA-4. La première conclusion est que ce potentiel est capable de reproduire les tensions interfaciales de ces différentes espèces avec une déviation d'environ 10% par rapport aux valeurs expérimentales disponibles. Ceci constitue une bonne reproduction sachant que le champ de forces AUA-4 n'a pas été optimisé sur les tensions superficielles. Il semble ressortir de ce travail que les tensions superficielles sont bien reproduites lorsque les masses volumiques liquide et vapeur le sont aussi.

En effet, lors de l'étude de la tension interfaciale d'un équilibre liquide-vapeur de benzène pur, trois potentiels ont été testés (UA-TraPPE, AUA-4 et AUA9s). Les résultats au niveau de la tension superficielle sont similaires pour les trois modèles, qui ont également donné des valeurs de masses volumiques coexistantes cohérentes entre elles et avec les données expérimentales. Les méthodes mises en oeuvre sur les alcanes ramifiés ont également permis de faire la distinction entre les tensions interfaciales de deux isomères tels que le 2,3-diméthylpentane et le 2,4-diméthylpentane, ce qui souligne la performance des techniques utilisées.

Enfin, la simulation de mélanges binaires a également donné de bons

résultats[135, 136], non seulement au niveau des tensions interfaciales, mais également pour les masses volumiques coexistantes, les solubilités et la coordination de chaque molécule. Les systèmes étudiés étaient les mélanges $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$. Une méthodologie différente de celle utilisée pour les équilibres liquide-vapeur de corps purs a dû être mise en place. Les simulations Monte Carlo ont été effectuées dans l'ensemble statistique Np_NAT et les expressions permettant le calcul de la tension interfaciale ont dû être adaptées pour des systèmes binaires. Les simulations MC ont permis pour chaque mélange de retrouver l'évolution de la tension interfaciale avec la pression à une température donnée. De multiples vérifications ont été faites afin de s'assurer de la validité des résultats notamment grâce à l'utilisation de profils de tension interfaciale, de température configurationnelle et de pression en distinguant ses différentes contributions. A notre connaissance, c'est la première fois que la dépendance de la tension interfaciale avec la pression est reproduite par simulation moléculaire. Les résultats obtenues ont été comparés avec les valeurs de Chiquet *et al.*[6] et Shah *et al.*[129, 5] pour les mélanges $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$. Ces valeurs ont été d'une aide précieuse pour la validation de nos algorithmes de calculs.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. La simulation MC avec interface explicite ayant permis de retrouver les tensions interfaciales de mélanges binaires, la prochaine étape pourrait être la simulation d'un système à trois composés. Ren *et al.* [113] ont déterminé la tension interfaciale d'un mélange contenant une phase de méthane ainsi qu'un mélange de CO_2 et d' H_2S en faisant varier le taux de chacune de ces deux espèces chimiques. De même, Shah *et al.*[5] ont étudié des systèmes $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Il serait intéressant de modéliser de tels systèmes afin de calculer leur tension interfaciale par simulation MC.

Une autre perspective serait de déterminer la tension interfaciale de systèmes d'alcools purs avec interface explicite; de récents travaux [137, 138] ont permis de mettre au point un potentiel pour différents alcools. Par la suite, les systèmes de type alcool-eau devraient être envisageables.

Le calcul de tension interfaciale de systèmes eau-hydrocarbure d'intérêt industriel est également possible. Les possibilités sont ici multiples. La simulation de mélanges *n*-butane-eau, *n*-pentane-eau, *n*-hexane-eau, *n*-heptane-eau, *etc.*, pourrait permettre de voir l'évolution de l'adsorption de l'hydrocarbure à la surface de l'eau en fonction de la longueur de l'alcane. Des systèmes avec interface liquide-liquide pourraient être envisagés, de même que des systèmes très chargés de type eau-benzène ou eau-toluène.

La simulation de systèmes contenant un tensio-actif en différentes concentrations et permettant de constater la chute de tension interfaciale avec l'augmentation de la concentration du tensio-actif serait très intéressante, bien que se posera le problème du choix du tensio-actif. Dans un premier temps, l'idéal serait de trouver un tensio-actif facile à modéliser et surtout des données de tension interfaciale correspondant au système en question.

Enfin, la simulation de systèmes saumure-hydrocarbure ou saumure-CO₂ reste d'un intérêt capital dans le projet de stockage géologique du CO₂. Ce travail nécessitera d'adapter des biais Monte Carlo spécifiques aux ions et à leur couche d'hydratation, ainsi que l'utilisation de potentiels énergétiques adaptés.

Ce travail a donné lieu aux publications suivantes

F. BISCAY, A. GHOUFI, F. GOUJON, V. LACHET, P. MALFREY, Surface tension of linear and branched alkanes from Monte Carlo simulations using the Anisotropic United Atom (AUA) model, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 13885-13897.

F. BISCAY, A. GHOUFI, V. LACHET, P. MALFREY, Calculation of the surface tension of cyclic and aromatic hydrocarbons from Monte Carlo simulations using the Anisotropic United Atom model (AUA), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 6132-6147.

F. BISCAY, A. GHOUFI, F. GOUJON, V. LACHET, P. MALFREY, Calculation of the surface tension from Monte Carlo simulations : does the model impact on the finite-size effects ?, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 184710.

F. BISCAY, A. GHOUFI, V. LACHET, P. MALFREY, Monte Carlo simulations of the pressure dependence of the water-acid gas interfacial tensions, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 14277.

F. BISCAY, A. GHOUFI, V. LACHET, P. MALFREY, Monte Carlo calculations of the methane-water interfacial tension at high pressures, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 124707.

F. BISCAY, A. GHOUFI, F. GOUJON, V. LACHET, P. MALFREY, Calculation of the surface tension of water-CO₂ and water-H₂S binary mixtures from Monte Carlo simulations, 2008, *Proceedings 23rd European Symposium on Applied Thermodynamics, Cannes, 29 mai - 1 Juin*.

Bibliographie

- [1] *IPCC Special Report on Carbon Dioxide and Storage*, Cambridge University Press, 2005.
- [2] J. Orr, *Journal of Petroleum Technology*, 2004, **9**, 56.
- [3] J. G. T.A. Torp, *Greenhouse and Gas Control Technologies*, 2003, **1**, 311.
- [4] P. Chiquet *Mécanismes thermophysiques déterminant la sécurité du stockage géologique du CO₂* PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2006.
- [5] V. Shah, D. Broseta, G. Mouronval, and F. Montel, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008, **2**, 594.
- [6] P. Chiquet, J. L. Daridon, D. Broseta, and S. Thibeau, *Energy Conversion and Management*, 2007, **48**, 736.
- [7] G. Heuer *Interfacial tension of water against hydrocarbon and another gases and adsorption of methane on solids at reservoir temperatures and pressures* PhD thesis, University of Texas at Austin, 1957.
- [8] J. Stauffer, *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 1933.
- [9] A. Hebach, A. Oberhof, N. Dahmen, A. Kögel, H. Ederer, and E. Dinius, *J. Chem. Eng. Data*, 2002, **47**, 1540.
- [10] P. Cornelisse, C. Peters, and J. D. S. Arons, *Fluid Phase Equilibria*, 1993, **82**, 119.
- [11] D. MacLeod, *Trans. Faraday Soc.*, 1923, **19**, 38.

- [12] B. G. D.S Schechter, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, October 22-25, 1995*, **1**, 30785.
- [13] C. Weinaug and D. Katz, *Ind. and Eng. Chem.*, 1943, **35**, 239.
- [14] H. Kahl and S. Enders, *Fluid Phase Equilibria*, 2000, **172**, 27.
- [15] H. Kahl and S. Enders, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2002, **4**, 931.
- [16] D. Duque, J. C. Pàmies, and L. F. Vega, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 11395.
- [17] C. McCabe and S. B. Kiselev, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**, 2839.
- [18] A. Mejía, J. C. Pàmies, D. Duque, H. Segura, and L. F. Vega, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 034505.
- [19] A. Mejía, H. Segura, J. Wisniak, and I. Polishuk, *Phys. Chem. Liq.*, 2006, **44**, 45.
- [20] G. J. Gloor, G. Jackson, F. J. Blas, E. M. del Rio, and E. de Miguel, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 15513.
- [21] A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Sim.*, 1992, **9**, 1.
- [22] A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.*, 1987, **61**, 813.
- [23] A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton, and D. J. Tildesley, *Mol. Phys.*, 1988, **63**, 527.
- [24] J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Clarendon Press, Oxford, 1982.
- [25] D. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, 1976.
- [26] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1087.
- [27] B. Smit, *J. Chem. Phys.*, 1993, **96**, 8639.
- [28] I. J. Siepmann, S. Karaborni, and B. Smit, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 6454.
- [29] J. D. Pablo, M. Laso, J. Siepmann, and U. Suter, *Mol. Phys.*, 1993, **80**, 55.
- [30] J. D. Pablo, M. Laso, and U. Suter, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 2395.

- [31] B. Smit, S. Karaborni, and I. J. Siepmann, *J. Chem. Phys.*, 1995, **120**, 2126.
- [32] E. Bourasseau, P. Ungerer, A. Boutin, and A. H. Fuchs, *Mol. Sim.*, 2002, **28**, 317.
- [33] N. Madras and A. D. Sokal, *Journal of Statistical Physics*, 1988, **50**, 109.
- [34] W. L. Jorgensen, J. D. Madura, and C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6638.
- [35] W. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11225.
- [36] W. D. Cornell and P. Cieplak, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5179.
- [37] H. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 7338.
- [38] J. Delhommelle, C. Tschirwitz, P. Ungerer, G. Granucci, P. Millié, D. Pattou, and A. H. Fuchs, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 4745.
- [39] S. T. Cui, I. J. Siepmann, H. D. Cochran, and P. T. Cummings, *Fluid Phase Equilibria*, 1998, **146**, 51.
- [40] M. G. Martin and J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 2569.
- [41] S. Nath, F. Escobedo, and J. de Pablo, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 9905.
- [42] M. G. Martin and I. J. Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 4508.
- [43] B. Neubauer, A. Boutin, B. Tavittian, and A. H. Fuchs, *Mol. Phys.*, 1999, **97**, 769.
- [44] T. Spyriouni, I. G. Economou, and D. N. Theodorou, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 3407.
- [45] S. Nath and J. D. Pablo, *Mol. Phys.*, 2000, **98**, 231.
- [46] C. D. Wick, M. G. Martin, and J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 8008.
- [47] B. Chen, J. J. Potoff, and J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 3093.

- [48] S. K. Nath, B. J. Banaszak, and J. J. D. Pablo, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 3612.
- [49] S. K. Nath, B. J. Banaszak, and J. J. D. Pablo, *Macromolecules*, 2001, **34**, 7841.
- [50] J. R. Errington, G. C. Boulougouris, I. G. Economou, A. Z. Panagiotopoulos, and D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 8865.
- [51] J. R. Errington and A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 1093.
- [52] J. R. Errington and A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.*, 1999, **103**, 6314.
- [53] J. R. Errington and A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 9731.
- [54] J. R. Errington, G. C. Boulougouris, I. G. Economou, A. Z. Panagiotopoulos, and D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 4958.
- [55] S. Toxvaerd, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 4290.
- [56] S. Toxvaerd, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 5197.
- [57] P. Ungerer, C. Beauvais, J. Delhommelle, A. Boutin, B. Rousseau, and A. Fuchs, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 5499.
- [58] E. Bourasseau, P. Ungerer, and A. Boutin, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 5483.
- [59] R. O. Contreras-Camacho, P. Ungerer, A. Boutin, and A. D. Mackie, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 14109.
- [60] R. O. Contreras-Camacho, P. Ungerer, M. G. Ahunbay, V. Lachet, J. Perez-Pellitero, and A. D. Mackie, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 14115.
- [61] M. G. Ahunhay, J. Perez-Pellitero, R. O. Contreras-Camacho, J. M. Teuler, P. Ungerer, and V. Lachet, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 2970.
- [62] E. Bourasseau, M. Haboudou, A. Boutin, A. H. Fuchs, and P. Ungerer, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 3020.
- [63] C. Nieto-Draghi, P. Bonnaud, and P. Ungerer, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 15686.

- [64] F. Goujon, P. Malfreyt, J. M. Simon, A. Boutin, B. Rousseau, and A. H. Fuchs, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 12559.
- [65] A. Trokhymchuk and J. Alejandre, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 8510.
- [66] J. Janecek, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6264.
- [67] J. Janecek, H. Krienke, and G. Schmeer, *Condens. Matter Phys.*, 2007, **10**, 415.
- [68] M. Guo and B. C. Y. Lu, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 3688.
- [69] C. Ibergay, A. Ghoufi, F. Goujon, P. Ungerer, A. Boutin, B. Rousseau, and P. Malfreyt, *Phys. Rev. E*, 2007, **75**, 051602.
- [70] F. Goujon, C. Bonal, and P. Malfreyt, *Mol. Sim.*, 2008, **35**, 538.
- [71] P. Orea, J. Lopez-Lemus, and J. Alejandre, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 114702.
- [72] J. R. Errington and D. A. Kofke, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 174709.
- [73] F. Goujon, P. Malfreyt, A. Boutin, and A. H. Fuchs, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 8106.
- [74] J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 338.
- [75] E. M. Blokhuis, D. Bedeaux, C. D. Holcomb, and J. A. Zollweg, *Mol. Phys.*, 1995, **85**, 665.
- [76] J. H. Irving and J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 817.
- [77] J. P. R. B. Walton, D. J. Tildesley, J. S. Rowlinson, and J. R. Henderson, *Mol. Phys.*, 1983, **48**, 1357.
- [78] J. P. R. B. Walton, D. J. Tildesley, and J. S. Rowlinson, *Mol. Phys.*, 1986, **58**, 1013.
- [79] A. Ghoufi, F. Goujon, V. Lachet, and P. Malfreyt, *Phys. Rev. E*, 2008, **77**, 031601.
- [80] G. J. Gloor, G. Jackson, F. J. Blas, and E. de Miguel, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 134703.
- [81] A. Ghoufi, F. Goujon, V. Lachet, and P. Malfreyt, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 154716.
- [82] C. Vega and E. de Miguel, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 154707.

- [83] M. Gonzalez-Melchor, P. Orea, J. Lopez-Lemus, F. Bresme, and J. Alejandre, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 94503.
- [84] J. Lopez-Lemus and J. Alejandre, *Mol. Phys.*, 2002, **100**, 2983.
- [85] P. Grosfils and J. F. Lutsko, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 54703.
- [86] D. Möller and J. Oprzynski, *Mol. Phys.*, 1992, **75**, 363.
- [87] V. K. Shen, R. D. Mountain, and J. R. Errington, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 6198.
- [88] M. Gonzalez-Melchor, F. Bresme, and J. Alejandre, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 104710.
- [89] M. E. Velazquez, A. Gama-Goicochea, M. Gonzalez-Melchor, M. Neria, and J. Alejandre, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 84104.
- [90] E. de Miguel and G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 164109.
- [91] F. J. Blas, L. G. MacDowell, E. de Miguel, and G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 144703.
- [92] F. Goujon, P. Malfreyt, A. Boutin, and A. H. Fuchs, *Mol. Sim.*, 2001, **27**, 99.
- [93] B. Efron, *The Jackknife, the Bootstrap and other resampling plans*, SIAM, 1982.
- [94] *NIST Standard Reference Database*.
- [95] J. Rowlinson and F. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, 3rd Edn, Butterworths, London, 1982.
- [96] J. Gmehling, *CODATA Bull.*, 1985, **58**, 56.
- [97] R. L. Rowley, W. V. Wilding, J. L. Oscarson, N. A. Tundel, T. L. Marshall, T. E. Daubert, and R. P. Danner, *DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties*, Design Institute for Physical Properties, AIChE, New York, 2002.
- [98] G. Ahunbay, S. Kranias, V. Lachet, and P. Ungerer, *Fluid Phase Equilibria*, 2004, **224**, 73.
- [99] P. Bonnaud, C. Nieto-Draghi, and P. Ungerer, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 3730.

- [100] C. Nieto-Draghi, P. Bonnaud, and P. Ungerer, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 15686.
- [101] C. Nieto-Draghi, P. Bonnaud, and P. Ungerer, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 15942.
- [102] <http://dippr.byu.edu/>, *Thermophysical Property Database*, 2005.
- [103] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [104] E. R. Smith, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 1981, **375**, 475.
- [105] D. M. Heyes, *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 755.
- [106] J. Alejandre, D. J. Tildesley, and G. A. Chapela, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 4574.
- [107] F. Biscay, A. Ghoufi, F. Goujon, V. Lachet, and P. Malfreyt, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 13885.
- [108] J. Janecek, H. Krienke, and G. Schmeer, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6916.
- [109] J. S. Lee, C. D. Wick, J. M. Stubbs, and J. I. Siepmann, *Mol. Phys.*, 2005, **103**, 99.
- [110] H. Y. Jennings and G. H. Newman, *J. Pet. Sci. Eng.*, 1991, p. 171.
- [111] G. Wiegand and E. U. Franck, *Bunsen Phys. Chem.*, 1994, **98**, 809.
- [112] Y. Tian, X. Xiao, H. Zhu, X. Dong, X. Ren, and F. Zhang, *Wuli Huaxue Xuebao*, 1997, **13**, 89.
- [113] Q. Y. Ren, G. J. Chen, and T. M. Guo, *J. Chem. Eng. Data*, 2000, **45**, 610.
- [114] V. Shah and D. Broseta, *Langmuir*, 2007, **23**, 12598.
- [115] J. L. Rivera, C. McCabe, and P. T. Cummings, *Phys. Rev. E*, 2003, **67**, 11603.
- [116] J. L. Rivera and J. Alejandre, *Colloids and Surfaces A*, 2002, **207**, 223.
- [117] J. Abascal and C. Vega, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 234505.
- [118] J. Harris and K. Yung, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 12021.

- [119] T. Kristof and J. Liszi, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 5480.
- [120] F. B. Buff, *Zeit. Elektrochem.*, 1952, **56**, 311.
- [121] A. G. McLellan, *Proc. Roy. Soc. A*, 1952, **213**, 274.
- [122] A. G. McLellan, *Proc. Roy. Soc. A*, 1953, **217**, 92.
- [123] M. Mecke, J. Winkelmann, and J. Fischer, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 1188.
- [124] M. Guo and B. C. Y. Lu, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 1134.
- [125] F. Biscay, A. Ghoufi, V. Lachet, and P. Malfreyt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 6132.
- [126] P. Ungerer, A. Wender, G. Demoulin, E. Bourasseau, and P. Mougin, *Mol. Sim.*, 2004, **30**, 631.
- [127] A. Dhima, J. C. de Hemptinne, and G. Moracchini, *Fluid Phase Equilibria*, 1998, **145**, 129.
- [128] P. Liu, E. Harder, and B. Berne, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 2949.
- [129] V. Shah *Propriétés interfaciales contrôlant la sécurité du stockage géologique des gazs acides* PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2008.
- [130] S. Takenouchi and G. C. Kennedy, *Am. J. Sci.*, 1964, **262**, 1055.
- [131] J. Vorholz, V. I. Harismiadis, B. Rumpf, A. Panagiotopoulos, and G. Maurer, *Fluid Phase Equilibria*, 2000, **170**, 230.
- [132] G. Kuranov, B. Rumpf, N. A. Smirnova, and G. Maurer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**, 1959.
- [133] J. Vorholz, B. Rumpf, and G. Maurer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 4449.
- [134] F. Biscay, A. Ghoufi, F. Goujon, V. Lachet, and P. Malfreyt, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 184710.
- [135] F. Biscay, A. Ghoufi, V. Lachet, and P. Malfreyt, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 124707.
- [136] F. Biscay, A. Ghoufi, V. Lachet, and P. Malfreyt, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 14277.

- [137] J. Perez-Pellitero, E. Bourasseau, I. Demachy, J. Ridard, P. Ungerer, and A. Mackie, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 9853.
- [138] N. Ferrando, V. Lachet, J.-M. Teuler, and A. Boutin, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 5985.

Résumé :

La connaissance du comportement des équilibres de phase des hydrocarbures est primordiale pour la plupart des applications dans le domaine pétrolier. De nombreux projets tels que la réinjection des gaz acides (H_2S , CO_2) nécessitent d'avoir une parfaite maîtrise des propriétés interfaciales des systèmes impliqués. La tension interfaciale est donc une propriété indispensable à connaître pour la sûreté du stockage géologique du CO_2 .

Les propriétés interfaciales dépendent de plusieurs facteurs tels que la température, la pression et la composition des fluides en présence, et sont délicates à mesurer dans les conditions thermodynamiques proches de celles caractéristiques des gisements ou des puits. De plus, l'acquisition de données pour des systèmes contenant CO_2 ou H_2S sous pression est difficile en raison des caractères corrosifs et/ou toxiques de ces gaz. La conséquence de ces difficultés est un déficit de données expérimentales de tension interfaciale pour de nombreux systèmes.

La modélisation moléculaire est un outil efficace pour la prévision des propriétés interfaciales à des températures et pressions élevées. Nous avons mené une étude méthodologique sur les paramètres de simulation qui peuvent influencer le calcul de la tension superficielle dans le cas d'une simulation Monte Carlo avec présence explicite de l'interface. Nous avons établi des dépendances entre la tension superficielle et certains paramètres (effets de taille, troncature du potentiel, corrections à longue distance), ainsi qu'un protocole pour maîtriser la simulation de tels systèmes. Puis, nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'interface liquide-vapeur d'hydrocarbures purs (n -alcane, alcanes ramifiés, cycloalcane et aromatiques), mais aussi de mélanges binaires (CH_4 - H_2O , H_2O - H_2S et H_2O - CO_2). Nous avons reproduit la dépendance de la tension superficielle de plusieurs familles d'hydrocarbures avec la température. Nous avons également vérifié la dépendance de la tension interfaciale de systèmes binaires avec la pression. Les descriptions moléculaires des interfaces et la composition des différentes phases ont également été étudiées.

Mots-clés : tension interfaciale, simulation moléculaire de type Monte Carlo, alcanes, aromatiques, mélange binaire eau-gaz acides, corrections à longue distance, CO_2

Abstract :

The knowledge of the phase equilibria of petroleum compounds is crucial for most applications in the oil industry. Many projects such as the acid gases (H_2S , CO_2) storage require full control of interfacial properties of systems involved. The surface tension is a fundamental property to control the safety of the CO_2 geological storage.

Interfacial properties depend on a certain number of factors such as temperature, pressure and composition of fluids, and are difficult to measure under geological temperature and pressure conditions. Moreover, very few data are available in the literature for systems with H_2S or CO_2 under pressure because of the toxicity and/or the corrosiveness of these gases.

The molecular simulation is an efficient tool for the prediction of the interfacial properties under high temperature and pressure. We performed methodological checks concerning the impact of different parameters of simulation (size effects, truncation effects, long range corrections) on the surface tension calculation. We established procedures to make the surface tension independent of the setup. We focused on the surface tension calculation of liquid-vapour interfaces of alkanes and aromatics. We extended our study to the interfacial tension of binary mixtures (CH_4 - H_2O , H_2O - H_2S and H_2O - CO_2). The dependence of the surface tension with the temperature has been reproduced for different hydrocarbons. We also showed the dependence of the interfacial tension of binary mixtures with pressure. The molecular description of the surfaces and the composition of each phase were determined.

Keywords : surface tension, Monte Carlo molecular simulation, alkanes, aromatics, binary mixture water-acid gases, long range corrections, CO_2